

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/000576

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

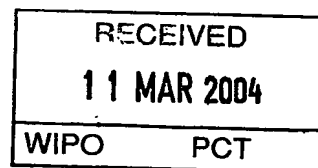
23.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 9月12日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-321155
[ST. 10/C]: [JP 2003-321155]



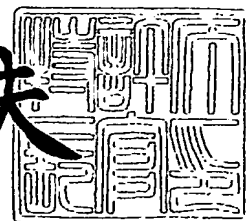
出 願 人
Applicant(s): 日本曹達株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3014323

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00068
【提出日】 平成15年 9月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F287/00
C08L 51/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内
【氏名】 村本 博雄

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内
【氏名】 新谷 武士

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 1 2 - 5 4 日本曹達株式会社 高機能材料研究所内
【氏名】 青柳 孝一郎

【特許出願人】
【識別番号】 000004307
【氏名又は名称】 日本曹達株式会社
【代表者】 井上 克信

【代理人】
【識別番号】 100107984
【弁理士】
【氏名又は名称】 廣田 雅紀

【選任した代理人】
【識別番号】 100102255
【弁理士】
【氏名又は名称】 小澤 誠次

【選任した代理人】
【識別番号】 100118957
【弁理士】
【氏名又は名称】 岡 晴子

【選任した代理人】
【識別番号】 100123168
【弁理士】
【氏名又は名称】 大▲高▼ とし子

【選任した代理人】
【識別番号】 100120086
【弁理士】
【氏名又は名称】 ▲高▼津 一也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 044347
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1



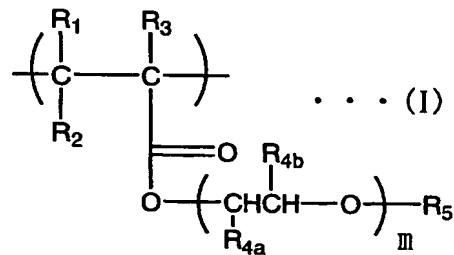
【包括委任状番号】 9700920

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (I)

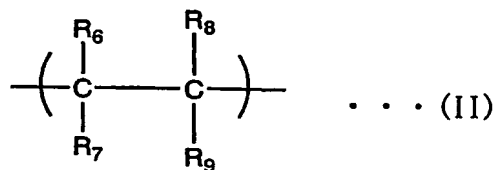
【化 1】



(式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているいてもよい。)

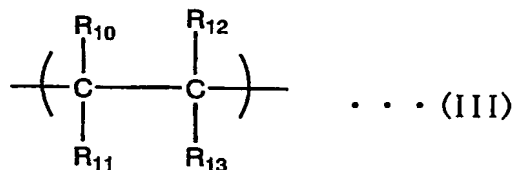
で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【化 2】



(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及び該ブロック鎖B 1と同一又は相異なっているいてもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (III)

【化 3】



(式中、 $R_{10} \sim R_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているいてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有することを特徴とする共重合体。

【請求項 2】

B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置が、B 1-C 1-A-C 2-B 2の結合した配列であることを特徴とする請求項 1に記載の共重合体。

【請求項 3】

式 (I) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の共重合体。

【請求項 4】

式 (II) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 5】

式 (III) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 6】

共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が 9.9 ～ 80 % の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が 0.1 ～ 50 % の範囲であり、式 (III) で表される繰り返し単位のモル数が 19.9 ～ 90 % であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の共重合体。

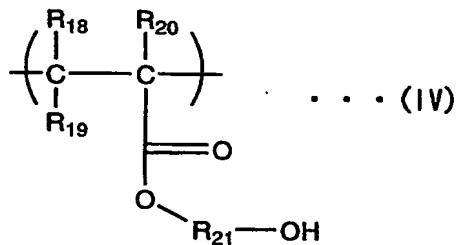
【請求項 7】

数平均分子量が、5,000 ～ 1,000,000 の範囲であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 8】

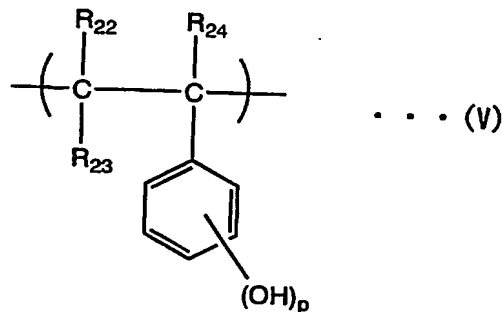
式 (II) で表される繰り返し単位が、式 (IV)

【化 4】



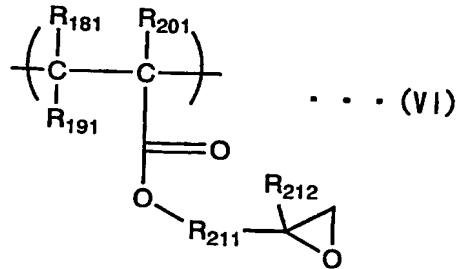
(式中、 $\text{R}_{18} \sim \text{R}_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は C1 ～ 10 炭化水素基を表し、 R_{18} と R_{20} は結合して環を形成してもよく、 R_{21} は C1 ～ C6 アルキレン基、C6 ～ C10 の 2 価芳香族炭化水素基、C3 ～ C10 の 2 価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した 2 価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式 (V)

【化 5】



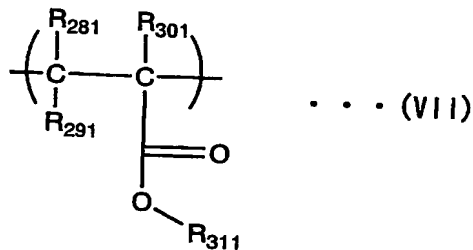
(式中、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は C1 ～ 10 炭化水素基を表し、 p は 1 ～ 3 のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式 (VI)

【化 6】



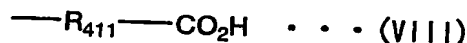
(式中、R₁₈₁、R₁₉₁及びR₂₀₁は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、R₁₈₁とR₂₀₁は結合して環を形成してもよく、R₂₁₁はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、R₂₁₂は、水素原子又はC 1～C 4アルキル基を表す。) で表される繰り返し単位、又は式 (VII)

【化 7】



(式中、R₂₈₁、R₂₉₁及びR₃₀₁は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、R₂₈₁とR₃₀₁は結合して環を形成してもよく、R₃₁₁は水素原子又は式 (VII I)

【化 8】



(式中、R₄₁₁は、C 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される官能基を表す。) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 9】

ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の共重合体。

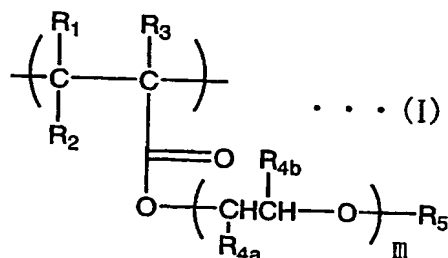
【請求項 10】

遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を 1 又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を用いることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の共重合体の製造方法。

【請求項 11】

式 (I)

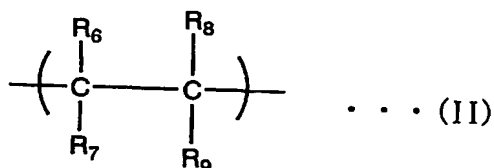
【化 9】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているもよい。)

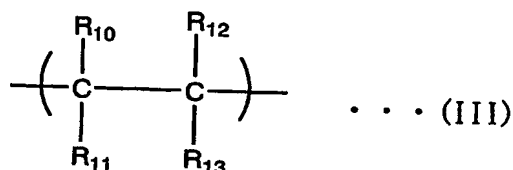
で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【化 10】



(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及びB 2、及び式 (III)

【化 11】



(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有する共重合体、並びに、電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質用組成物。

【請求項 12】

さらに、架橋剤を含むことを特徴とする請求項 11に記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 13】

架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1モルに対して、0.01～2モルの範囲で含むことを特徴とする請求項 12に記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 14】

架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1モルに対して、0.1～1モルの範囲で含むことを特徴とする請求項 12に記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 15】

B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順の配置が、B 1-C 1-A-C 2-B 2 の結合配列であることを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 16】

式 (I) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする請求項 11～15 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 17】

式 (II) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする請求項 11～16 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 18】

式 (III) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする請求項 11～17 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 19】

共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が 9.9～80% の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が 0.1～50% の範囲であり、式 (III) で表される繰り返し単位のモル数が 19.9～90% であることを特徴とする請求項 11～18 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

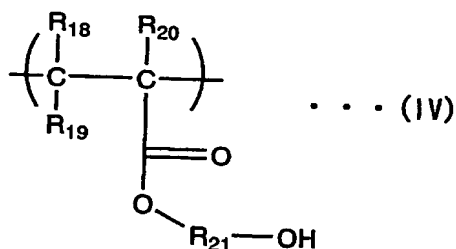
【請求項 20】

共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000 の範囲であることを特徴とする請求項 11～19 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 21】

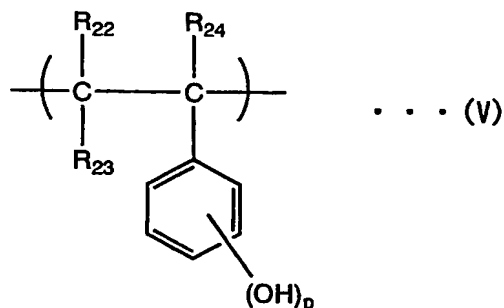
式 (II) で表される繰り返し単位が、式 (IV)

【化 12】



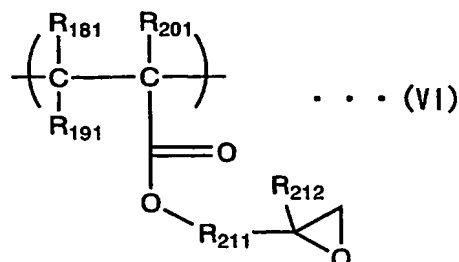
(式中、R₁₈～R₂₀ は、それぞれ独立して、水素原子又は C 1～10 炭化水素基を表し、R₁₈ と R₂₀ は結合して環を形成してもよく、R₂₁ は C 1～C 6 アルキレン基、C 6～C 10 の 2 価芳香族炭化水素基、C 3～C 10 の 2 価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した 2 価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式 (V)

【化 13】



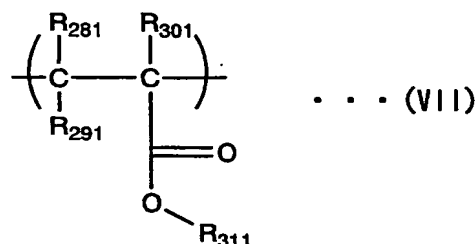
(式中、R₂₂～R₂₄ は、それぞれ独立して、水素原子又は C 1～10 炭化水素基を表し、p は 1～3 のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式 (VI)

【化 1 4】



(式中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよく、 R_{211} はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 R_{212} は、水素原子又はC 1～C 4アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位、又は式 (VII)

【化 1 5】



(式中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_{281} と R_{301} は結合して環を形成してもよく、 R_{311} は水素原子又は式 (VII I)

【化 1 6】



(式中、 R_{411} は、C 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 11～20のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 2 2】

共重合体が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする請求項 11～21のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 2 3】

架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 11～22のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 2 4】

電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 11～23のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

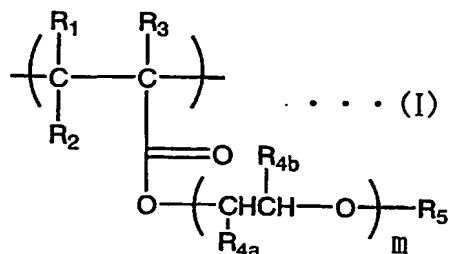
【請求項 2 5】

電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項 11～23のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物。

【請求項 2 6】

式 (I)

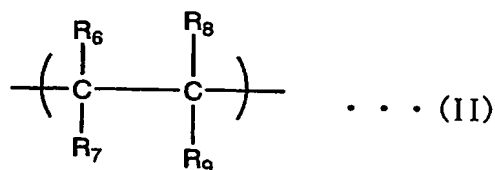
【化 17】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているいてもよい。)

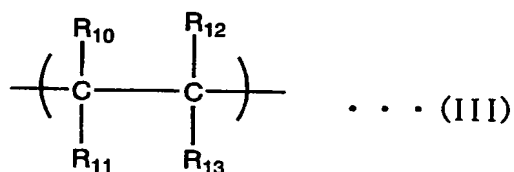
で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【化 18】



(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及び該ブロック鎖B 1と同一又は相異なっているいてもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (III)

【化 19】

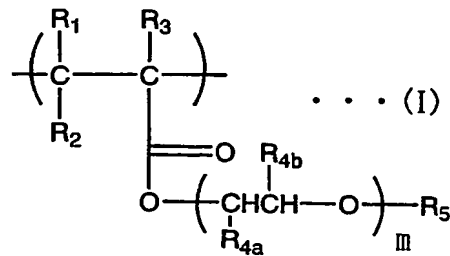


(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているいてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有する共重合体と、電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項 27】

架橋高分子が、式 (I)

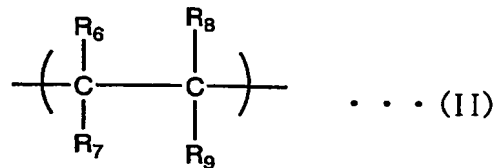
【化 2 0】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているてもよい。)

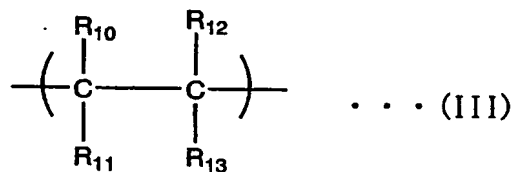
で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【化 2 1】



(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及び該ブロック鎖B 1と同一又は相異なっているてもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (III)

【化 2 2】



(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有する共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子と、電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項 2 8】

架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01～2モルの範囲で用いることを特徴とする請求項 2 7に記載の高分子固体電解質。

【請求項 2 9】

架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位1モルに対して、0.1～1モルの範囲で用いることを特徴とする請求項 2 7に記載の高分子固体電解質。

【請求項 30】

B1、C1、A、C2、B2の順の配置が、B1-C1-A-C2-B2の結合した配列であることを特徴とする請求項26～29のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 31】

式(I)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする請求項26～30のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 32】

式(II)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする請求項26～31のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 33】

式(III)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする請求項26～32のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 34】

共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式(I)で表される繰り返し単位のモル数が9.9～80%の範囲であり、式(II)で表される繰り返し単位のモル数が0.1～50%の範囲であり、式(III)で表される繰り返し単位のモル数が19.9～90%であることを特徴とする請求項26～33のいずれかに記載の高分子固体電解質。

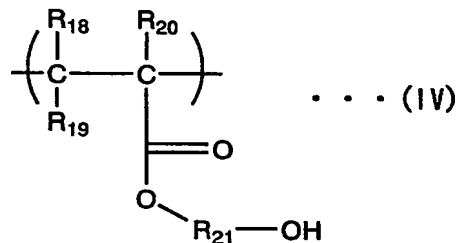
【請求項 35】

共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする請求項26～34のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 36】

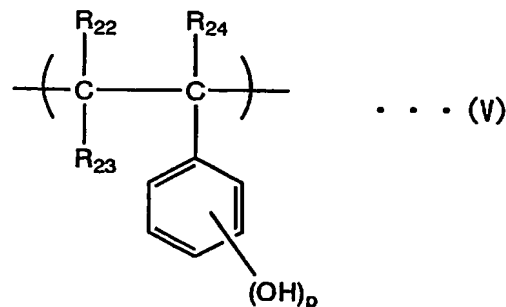
式(II)で表される繰り返し単位が、式(IV)

【化23】



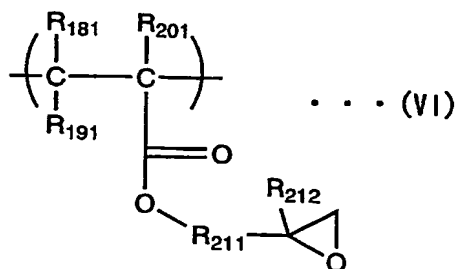
(式中、R₁₈～R₂₀は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、R₁₈とR₂₀は結合して環を形成してもよく、R₂₁はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される繰り返し単位、式(V)

【化24】



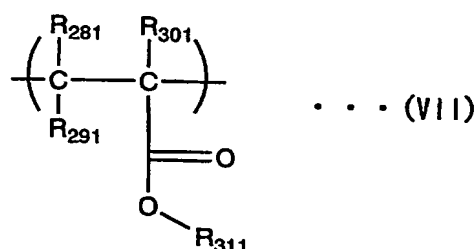
(式中、R₂₂～R₂₄は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表す。)で表される繰り返し単位、式(VI)

【化 2 5】



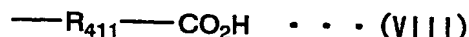
(式中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよく、 R_{211} はC 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 R_{212} は、水素原子又はC 1～C 4アルキル基を表す。)で表される繰返し単位、又は式 (VII)

【化 2 6】



(式中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_{281} と R_{301} は結合して環を形成してもよく、 R_{311} は水素原子又は式 (VII I)

【化 2 7】



(式中、 R_{411} は、C 1～C 6アルキレン基、C 6～C 10の2価芳香族炭化水素基、C 3～C 10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰返し単位であることを特徴とする請求項 26～35のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 3 7】

架橋高分子が、ミクロ相分離構造を有することを特徴とする請求項 27～36のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 3 8】

ネットワーク型ミクロ相分離構造を有することを特徴とする請求項 27～37のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 3 9】

架橋高分子が、架橋剤由来のウレタン結合を含むことを特徴とする請求項 27～38のいずれかに記載高分子固体電解質。

【請求項 4 0】

架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 27～39のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 4 1】

電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 26～40のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 4 2】

電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項 2 6～4 1 のいずれかに記載の高分子固体電解質。

【請求項 4 3】

イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3 の順の配置を有することを特徴とするポリマー。

【請求項 4 4】

イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3 の順の配置を有するポリマー、架橋剤、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質用組成物。

【請求項 4 5】

イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3 の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質。

【請求項 4 6】

請求項 1 1～2 5 のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、又は請求項 4 4 に記載のポリマー固体電解質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池。

【請求項 4 7】

請求項 2 6～4 2 のいずれかに記載の高分子固体電解質、又は請求項 4 5 に記載のポリマー固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池。

【請求項 4 8】

イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、及び架橋ポリマーセグメント (P 4) を有するポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜。

【請求項 4 9】

イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜。

【請求項 5 0】

イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) を有するポリマーが、ミクロ相分離構造を形成していることを特徴とする請求項 4 9 に記載のイオン伝導性膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】ブロック・グラフト共重合体及びそれらを用いた高分子固体電解質

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、EC素子、光電変換素子等の電気化学用デバイス材料として好適な共重合体や、該共重合体と架橋剤と電解質塩とを含む高分子固体電解質用組成物、該高分子固体電解質用組成物から調製可能な高分子固体電解質などに関する。

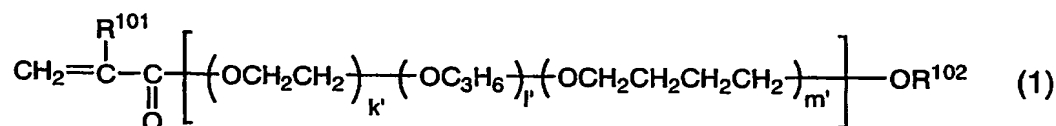
【背景技術】

【0002】

ポリアルキレンオキシド鎖をエステル部位に有するアクリル酸エステル誘導体を繰返し単位として有する共重合体、又はそれらを用いた高分子固体電解質として、例えば、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として、少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)及び下記一般式(1)で示される重合性モノマー(A2)を含有してなることを特徴とする高分子固体電解質が知られている。(特許文献1参照)

【0003】

【化1】

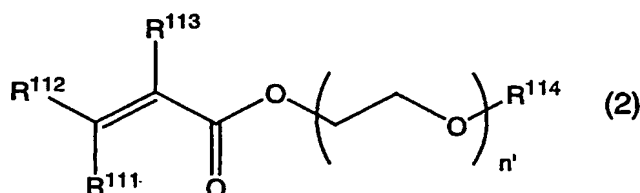


【0004】

少なくとも、式(2)：

【0005】

【化2】

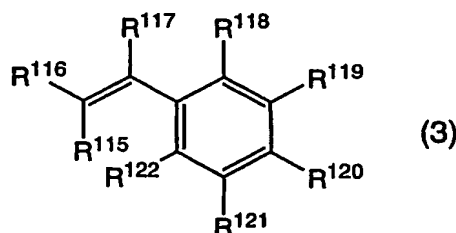


【0006】

(式中、 $\text{R}^{111} \sim \text{R}^{113}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、 R^{114} は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基を示す。 n は1～20の整数を示す。)で表される単量体(A)及び式(3)：

【0007】

【化3】



【0008】

(式中、 $\text{R}^{115} \sim \text{R}^{117}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基

、 $R^{118} \sim R^{122}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 1～4 のハロアルキル基を示す。ただし、 $R^{118} \sim R^{122}$ の少なくとも一つは炭素数 1～4 の α -ハロアルキル基を示す。) で表される単量体 (B) を含有してなる単量体混合物を共重合させて得られる多分岐高分子及びこれらを用いた固体電解質が知られている。(特許文献 2 参照)

【0009】

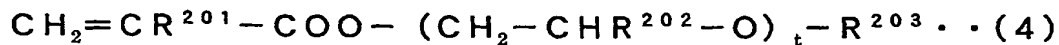
また、(1) 下記極性単量体 1、下記極性単量体 2 及び下記極性単量体 3 からなる群から選ばれた少なくとも 1 つの極性単量体を構成成分として 10～100 モル% 含有するセグメント A、及び当該極性単量体を構成成分として 10 モル% 未満含有するセグメント B からなるブロックコポリマーと、(2) エステル化合物とを含有することを特徴とするブロックコポリマー組成物及び該組成物を用いた固体電解質が知られている。

極性単量体 1: 少なくとも 1 個の重合性不飽和結合と、ヒドロキシ基、ニトリル基、カルボキシ基、アミノ基及びアミド基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の官能基とを有する極性単量体である。

極性単量体 2: 下記一般式 (4) で表される極性単量体である。

【0010】

【化 4】



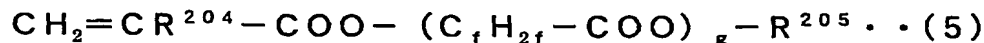
【0011】

[一般式 (4) において、 R^{201} 及び R^{202} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基、 R^{203} は炭素数 1～5 のアルキル基又はフェニル基、 t は繰り返し数であって、1～25 の整数である。]

極性単量体 3: 下記一般式 (5) で表される極性単量体である。

【0012】

【化 5】



【0013】

[一般式 (5) において、 R^{204} は炭素数 1～5 のアルキル基、 R^{205} は炭素数 1～10 のアルキル基又はフェニル基、 f 及び g は繰り返し数であって、1～20 の整数である。] (特許文献 3 参照)

【特許文献 1】特開 2002-216845 号公報

【特許文献 2】特開 2001-181352 号公報

【特許文献 3】特開平 11-240998 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしながら、いずれの公報における固体電解質も、熱的特性、物理的特性、イオン伝導度のすべてを満足するものは得られていないという問題があった。

本発明の課題は、熱的特性、物理的特性及びイオン伝導度が優れていて、実用レベルに近い高分子固体電解質、特に、全固体電解質、及びそれを製造するための組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、アルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレートを繰り返し単位とするブロック鎖、スチレンのような無極性化合物を繰り返し単位とするブロック鎖、及び特定の官能基を有する化合物を繰り返し単位とするブロック鎖が特定の形態で結合している共重合体と、前記官能基と反応性を有する架橋剤とを用いて高分子マトリックスとすることによりイオン伝導性、物理的

特性などに優れた高分子固体電解質が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

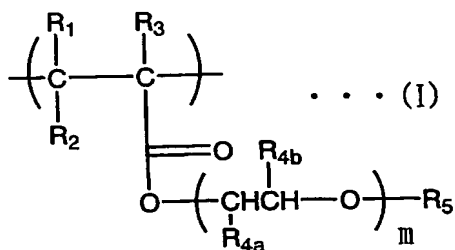
【0016】

すなわち、本発明は、

(1) 式 (I)

【0017】

【化6】



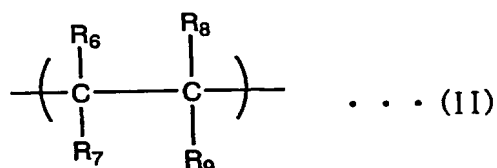
【0018】

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているもよい。)

で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【0019】

【化7】

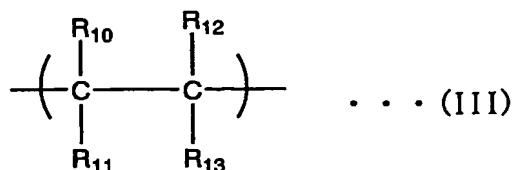


【0020】

(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及び該ブロック鎖B 1と同一又は相異なっているもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (III)

【0021】

【化8】



【0022】

(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し

、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C1及び該ブロック鎖C1と同一又は相異なっているよい式(III)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C2が、B1、C1、A、C2、B2の順の配置を有することを特徴とする共重合体に関し、

(2) B1、C1、A、C2、B2の順の配置が、 $B1-C1-A-C2-B2$ の結合した配列であることを特徴とする(1)に記載の共重合体、

(3) 式(I)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の共重合体、

(4) 式(II)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の共重合体、

(5) 式(III)で表される繰り返し単位の重合度が、5以上であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の共重合体、

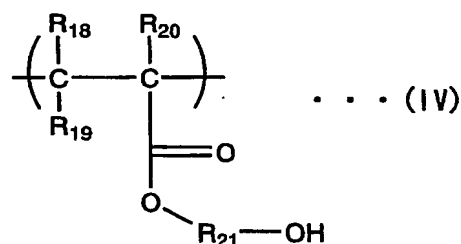
(6) 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式(I)で表される繰り返し単位のモル数が9.9～80%の範囲であり、式(II)で表される繰り返し単位のモル数が0.1～50%の範囲であり、式(III)で表される繰り返し単位のモル数が19.9～90%であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の共重合体、

(7) 数平均分子量が、5,000～1,000,000の範囲であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の共重合体、

(8) 式(II)で表される繰り返し単位が、式(IV)

【0023】

【化9】

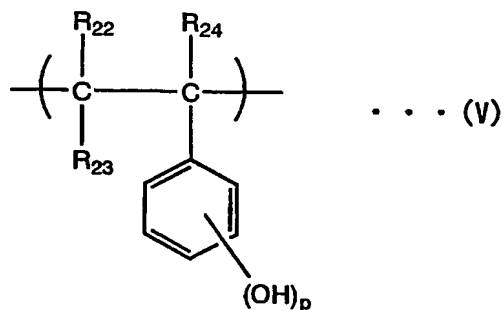


【0024】

(式中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{18} と R_{20} は結合して環を形成してもよく、 R_{21} はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される繰り返し単位、式(V)

【0025】

【化10】

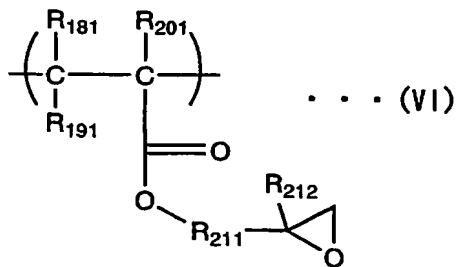


【0026】

(式中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 p は1～3のいずれかの整数を表す。)で表される繰り返し単位、式(VI)

【0027】

【化 1 1】

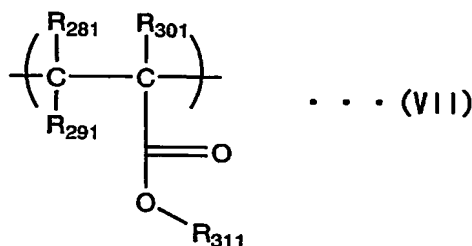


【0028】

(式中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよく、 R_{211} はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 R_{212} は、水素原子又はC1～C4アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位、又は式(VII)

【0029】

【化 1 2】

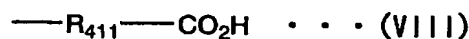


【0030】

(式中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{281} と R_{301} は結合して環を形成してもよく、 R_{311} は水素原子又は式(VII I)

【0031】

【化 1 3】



【0032】

(式中、 R_{411} は、C1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の共重合体、

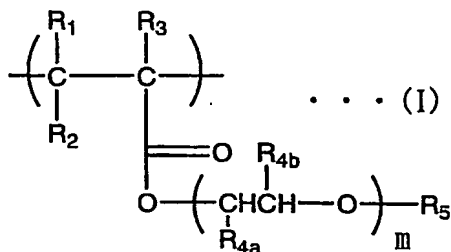
(9) ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の共重合体、

(10) 遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を用いることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の共重合体の製造方法に関する。

(11) 式(I)

【0033】

【化 1 4】



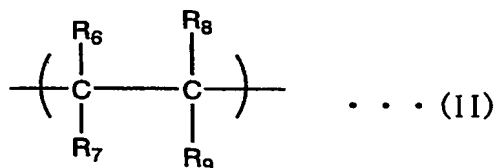
【0034】

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているてもよい。)

で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【0035】

【化 1 5】

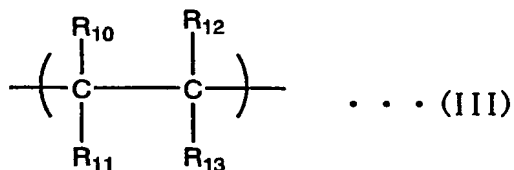


【0036】

(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及びB 2、及び式 (III)

【0037】

【化 1 6】



【0038】

(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有する共重合体、並びに、電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質用組成物に

関し、
(12) さらに、架橋剤を含むことを特徴とする (11) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(13) 架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1 モルに対して、0.01～2 モルの範囲で含むことを特徴とする (12) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(14) 架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1 モルに対して、0.1～1 モルの範囲で含むことを特徴とする (12) に記載の高分子固体電解質用組成物、

(15) B1、C1、A、C2、B2 の順の配置が、B1-C1-A-C2-B2 の結合配列であることを特徴とする (11)～(14) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(16) 式 (I) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (11)～(15) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(17) 式 (II) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (11)～(16) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(18) 式 (III) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (11)～(17) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

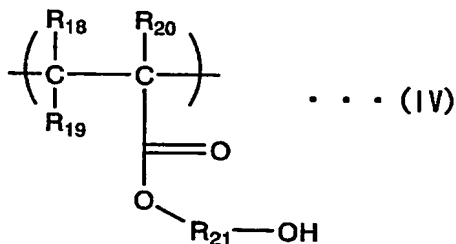
(19) 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が 9.9～80% の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が 0.1～50% の範囲であり、式 (III) で表される繰り返し単位のモル数が 19.9～90% であることを特徴とする (11)～(18) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(20) 共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000 の範囲であることを特徴とする (11)～(19) のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(21) 式 (II) で表される繰り返し単位が、式 (IV)

【0039】

【化17】

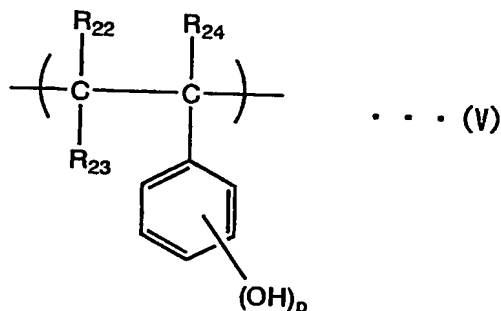


【0040】

(式中、R₁₈～R₂₀は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、R₁₈とR₂₀は結合して環を形成してもよく、R₂₁はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式 (V)

【0041】

【化18】

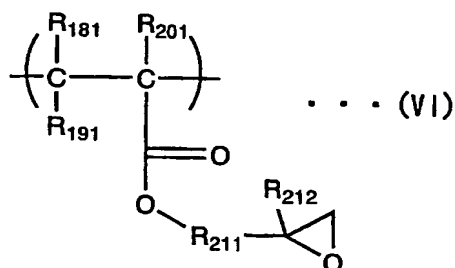


【0042】

(式中、R₂₂～R₂₄は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式 (VI)

【0043】

【化19】

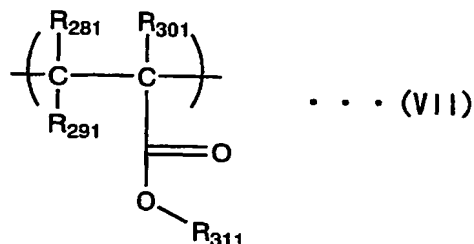


【0044】

(式中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよく、 R_{211} はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 R_{212} は、水素原子又はC1～C4アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位、又は式(VII)

【0045】

【化20】

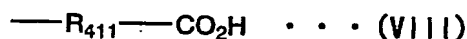


【0046】

(式中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{281} と R_{301} は結合して環を形成してもよく、 R_{311} は水素原子又は式(VII I)

【0047】

【化21】



【0048】

(式中、 R_{411} は、C1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする(11)～(20)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(22) 共重合体が、ミクロ相分離構造を有する共重合体であることを特徴とする(11)～(21)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(23) 架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする(11)～(22)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

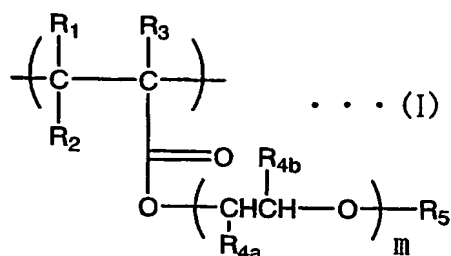
(24) 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(11)～(23)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(25) 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする(11)～(23)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、

(26) 式(I)

【0049】

【化22】

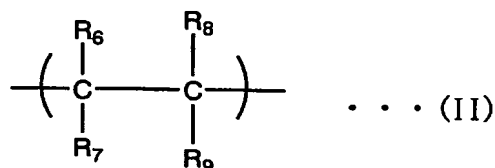


【0050】

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているいてもよい。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式(II)

【0051】

【化23】

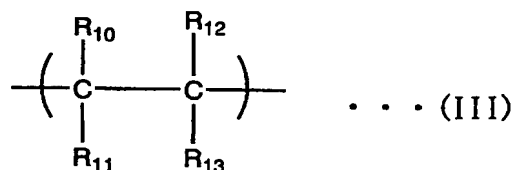


【0052】

(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B1及び該ブロック鎖B1と同一又は相異なっているいてもよい式(II)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B2、並びに、式(III)

【0053】

【化24】



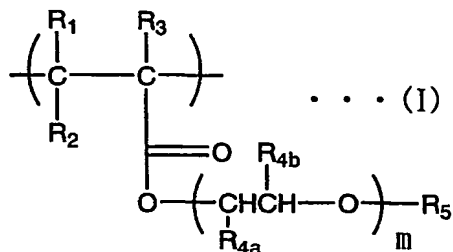
【0054】

(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～C10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C1及び該ブロック鎖C1と同一又は相異なっているいてもよい式(III)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C2が、B1、C1、A、C2、B2の順の配置を有する共重合体と、電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質に関し、

(27) 架橋高分子が、式(I)

【0055】

【化 2 5】

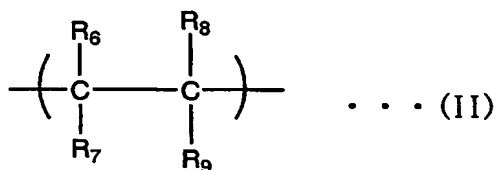


【0056】

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_1 と R_3 は結合して環を形成してもよく、 R_{4a} 及び R_{4b} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、水素原子、炭化水素基、アシル基又はシリル基を表し、 m は1～100のいずれかの整数を表し、 m が2以上の場合、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は、同一又は相異なっているてもよい。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖A、式 (II)

【0057】

【化 2 6】

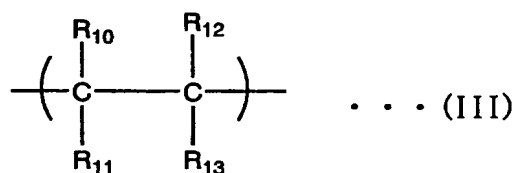


【0058】

(式中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～10炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよく、 R_7 は、水素原子、C 1～10炭化水素基、水酸基、炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 1及び該ブロック鎖B 1と同一又は相異なっているてもよい式 (II) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖B 2、並びに、式 (III)

【0059】

【化 2 7】



【0060】

(式中、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はC 1～C 10炭化水素基を表し、 R_{13} は、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 1及び該ブロック鎖C 1と同一又は相異なっているてもよい式 (III) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖C 2が、B 1、C 1、A、C 2、B 2の順の配置を有する共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子と、電解質塩を含むことを特徴とする高分子固体電解質、

(28) 架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01～2モルの範囲で用いることを特徴とする(27)に記載の高分子固体電解質、

(29) 架橋剤を、式 (II) で表される繰り返し単位 1 モルに対して、0.1～1 モルの範囲で用いることを特徴とする (27) に記載の高分子固体電解質、

(30) B1、C1、A、C2、B2 の順の配置が、B1-C1-A-C2-B2 の結合した配列であることを特徴とする (26)～(29) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(31) 式 (I) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (26)～(30) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(32) 式 (II) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (26)～(31) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(33) 式 (III) で表される繰り返し単位の重合度が、5 以上であることを特徴とする (26)～(32) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

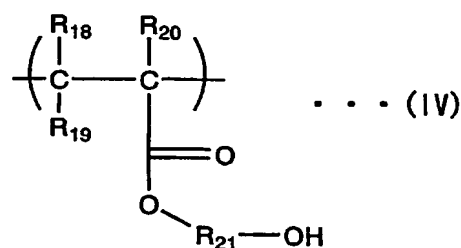
(34) 共重合体中の総繰り返し単位モル数に対して、式 (I) で表される繰り返し単位のモル数が 9.9～80% の範囲であり、式 (II) で表される繰り返し単位のモル数が 0.1～50% の範囲であり、式 (III) で表される繰り返し単位のモル数が 19.9～90% であることを特徴とする (26)～(33) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(35) 共重合体の数平均分子量が、5,000～1,000,000 の範囲であることを特徴とする (26)～(34) のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(36) 式 (II) で表される繰り返し単位が、式 (IV)

【0061】

【化28】

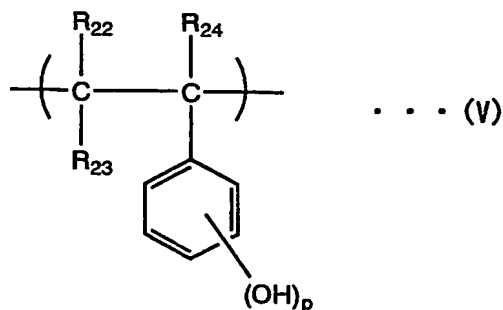


【0062】

(式中、R₁₈～R₂₀は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、R₁₈とR₂₀は結合して環を形成してもよく、R₂₁はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。) で表される繰り返し単位、式 (V)

【0063】

【化29】

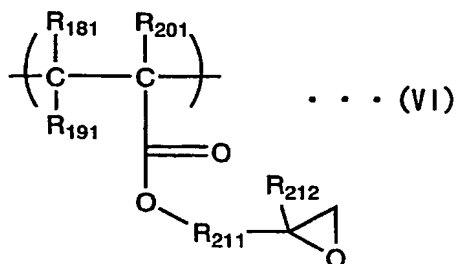


【0064】

(式中、R₂₂～R₂₄は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、pは1～3のいずれかの整数を表す。) で表される繰り返し単位、式 (VI)

【0065】

【化 30】

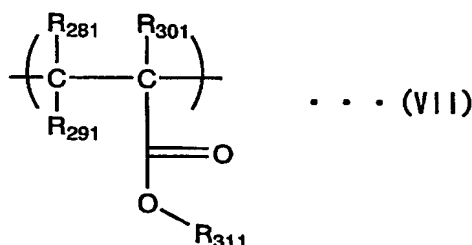


【0066】

(式中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよく、 R_{211} はC1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表し、 R_{212} は、水素原子又はC1～C4アルキル基を表す。)で表される繰り返し単位、又は式(VII)

【0067】

【化 31】

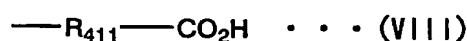


【0068】

(式中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子又はC1～10炭化水素基を表し、 R_{281} と R_{301} は結合して環を形成してもよく、 R_{311} は水素原子又は式(VII I)

【0069】

【化 32】



【0070】

(式中、 R_{411} は、C1～C6アルキレン基、C6～C10の2価芳香族炭化水素基、C3～C10の2価脂環式炭化水素基、又はこれらを複合した2価有機基を表す。)で表される官能基を表す。)で表される繰り返し単位であることを特徴とする(26)～(35)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(37) 架橋高分子が、ミクロ相分離構造を有することを特徴とする(27)～(36)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(38) ネットワーク型ミクロ相分離構造を有することを特徴とする(27)～(37)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(39) 架橋高分子が、架橋剤由来のウレタン結合を含むことを特徴とする(27)～(38)のいずれかに記載高分子固体電解質、

(40) 架橋剤が、分子内に2個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物、又は分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であることを特徴とする(27)～(39)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(41) 電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、及びプロトン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(26)～(40)のいずれかに記載の高分子固体電解質、

(42) 電解質塩が、リチウム塩であることを特徴とする(26)～(41)のいずれかに記載の高分子固体電解質に関する。

(43) イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有することを特徴とするポリマーに関し、

(44) イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマー、架橋剤、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質用組成物に関し、

(45) イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント(P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩を含むことを特徴とするポリマー固体電解質に関する。

(46) (11)～(25)のいずれかに記載の高分子固体電解質用組成物、又は、(44)に記載のポリマー固体電解質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池に関し、

(47) (26)～(42)のいずれかに記載の高分子固体電解質、又は、(45)に記載のポリマー固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする高分子固体電解質電池に関する。

(48) イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、及び架橋ポリマーセグメント(P4)を有するポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜に関し、

(49) イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント(P3)を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含むことを特徴とするイオン伝導性膜、

(50) イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、及び架橋点を有するポリマーセグメント(P3)を有するポリマーが、マイクロ相分離構造を形成していることを特徴とする(49)に記載のイオン伝導性膜に関する。

【発明の効果】

【0071】

本発明の高分子固体電解質用組成物、また該組成物から誘導することができる高分子用固体電解質は、熱的特性、物理的特性及びイオン伝導性に優れている。これら組成物又は電解質は、電池等の電気化学用デバイスの材料として有用であり、産業上の利用価値は高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0072】

本発明における共重合体は、式(I)で表される繰り返し単位を含むブロック鎖A、式(II)で表される繰り返し単位を含むブロック鎖B1及びB2(、B1及びB2は同一でも相異なってもよい)、並びに、式(III)で表される繰り返し単位を含むブロック鎖C1及びC2(C1及びC2は同一でも相異なってもよい)が、B1、C1、A、C2、B2の順の配置を有する共重合体であれば特に制限されるものではない。

【0073】

一般式(I)で表される繰り返し単位中、R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、R₁とR₃は結合して環を形成してもよい。R_{4a}及びR_{4b}は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。R₅は、メチル基、エチル基、n-

プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基等の炭化水素基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基等のシリル基などを表す。

【0074】

$R_1 \sim R_5$ において、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として具体的には、フッ素原子、クロル原子、ブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。 m は、1~100のいずれかの整数を表し、好ましくは2~50のいずれかの整数を表し、各繰り返し単位における m の値は、同一でも、相異なっているいてもよい。また、 m が、2以上の場合には、 R_{4a} 同士、 R_{4b} 同士は同一でも、相異なっているいてもよい。また、式(I)で表される繰り返し単位のモル数は、 m の値にもよるが5以上が好ましく、さらに10以上がより好ましい。

【0075】

式(I)で表される繰り返し単位として、具体的には以下の化合物を例示することができる。但し、式(I)で表される繰り返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。また、これらの繰り返し単位は、一種単独でも、2種以上を混合していても構わない。

【0076】

2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(エチレングリコールの単位数は2~100)(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(プロピレングリコールの単位数は2~100)(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、「ブレンマーPMEシリーズ」[式(I)において $R_1 = R_2 =$ 水素原子、 $R_3 =$ メチル基、 $m = 2 \sim 90$ に相当する単量体](日本油脂製)、アセチルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリメチルシリルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、*t*-ブチルジメチルシリルオキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールシクロヘキセン-1-カルボキシレート、メトキシポリエチレングリコール-シンナメート。

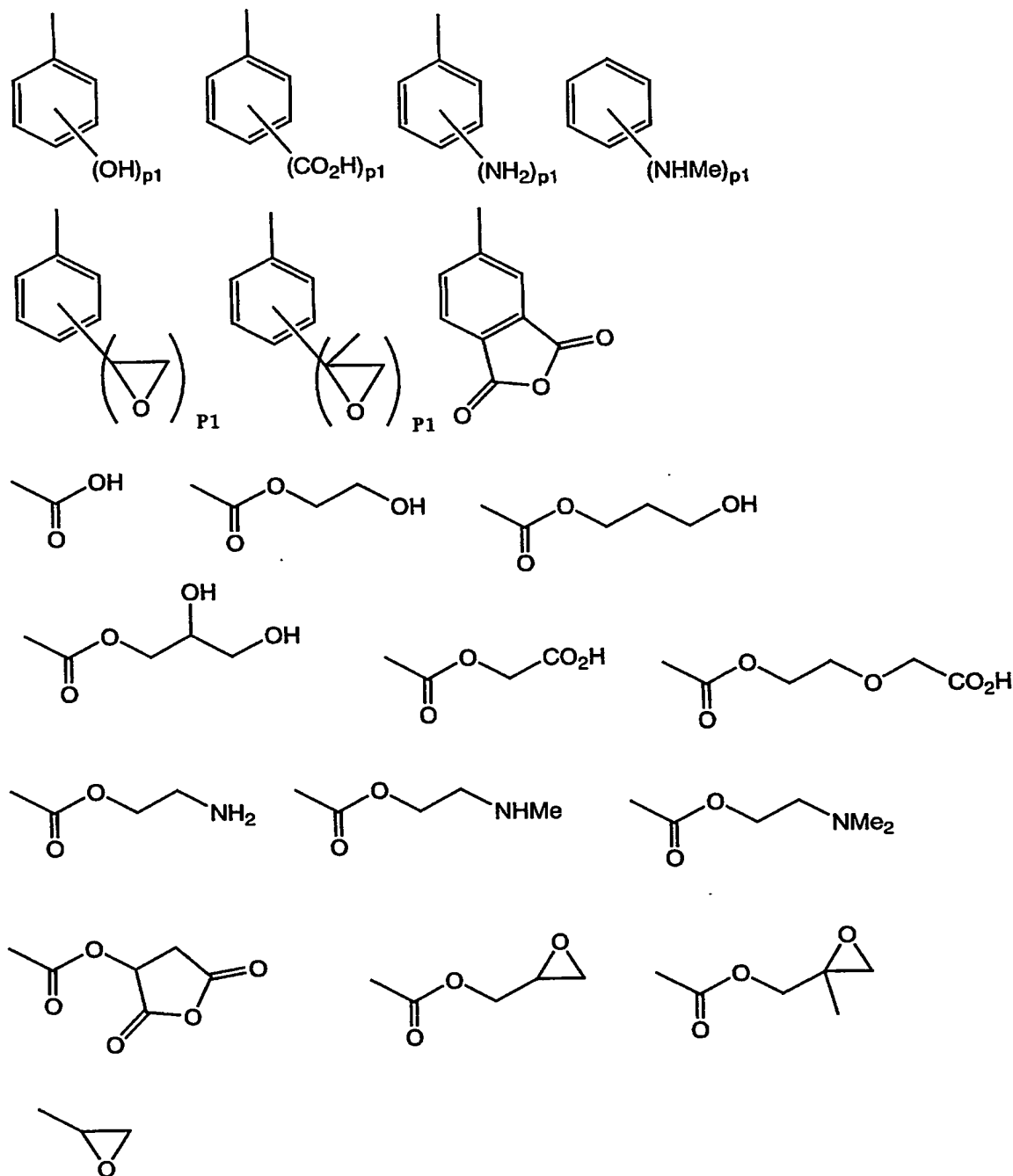
【0077】

また、式(II)で表される繰り返し単位中、 R_6 及び R_8 は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1~10の炭化水素基を表し、 R_6 と R_8 は結合して環を形成してもよい。 R_7 は、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、カルボキシ基、酸無水物基、アミノ基、エステル基、又は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポ

キシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機基を表し、そのような有機基として具体的には下記式に表す有機基を例示することができる。但し、下記式中、 p_1 は1～3のいずれかの整数を表す。

【0078】

【化33】



【0079】

また、 $R_6 \sim R_9$ は、適当な炭素原子上に、置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的にはフッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0080】

上記例示された式 (II) で表される繰り返し単位のなかでも、式 (IV)、式 (V)、式 (VI)、又は式 (VII) で表される繰り返し単位を特に好ましく例示することができる。

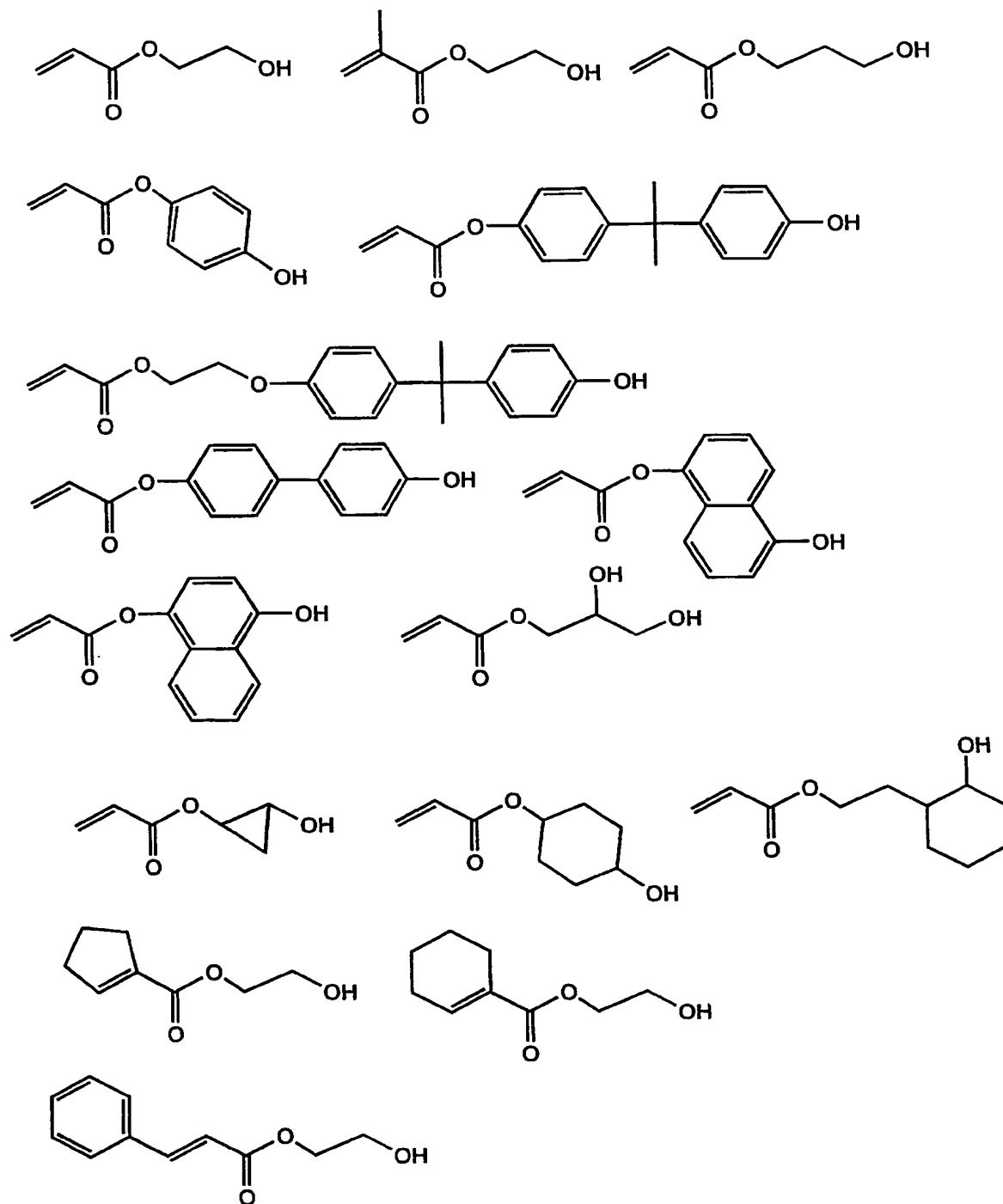
式 (IV) 中、 $R_{18} \sim R_{20}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数 1~10 の炭化水素基を表し、 R_{18} と R_{20} は結合して環を形成してもよい。 R_{21} は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等の $C1 \sim C6$ アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等の $C6 \sim C10$ の 2 価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数 3~10 の 2 価脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{21} は、アルキレン基、2 価芳香族炭化水素基、2 価脂環式炭化水素基を 2 以上複合した 2 価の有機基を表す。 $R_{18} \sim R_{21}$ は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0081】

式 (IV) で表される繰り返し単位の具体的な例として下記式に例示することができる。但し、式 (IV) で表される繰り返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。

【0082】

【化 3 4】



【0083】

式 (V) 中、 $R_{22} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数 1~10 の炭化水素基を表し、 p は 1~3 のいずれかの整数を表し、水酸基の置換位置は特に限定されない。また、 $R_{22} \sim R_{24}$ 、及びフェニル基上の適当な炭素上には、置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等ハロゲン原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスル

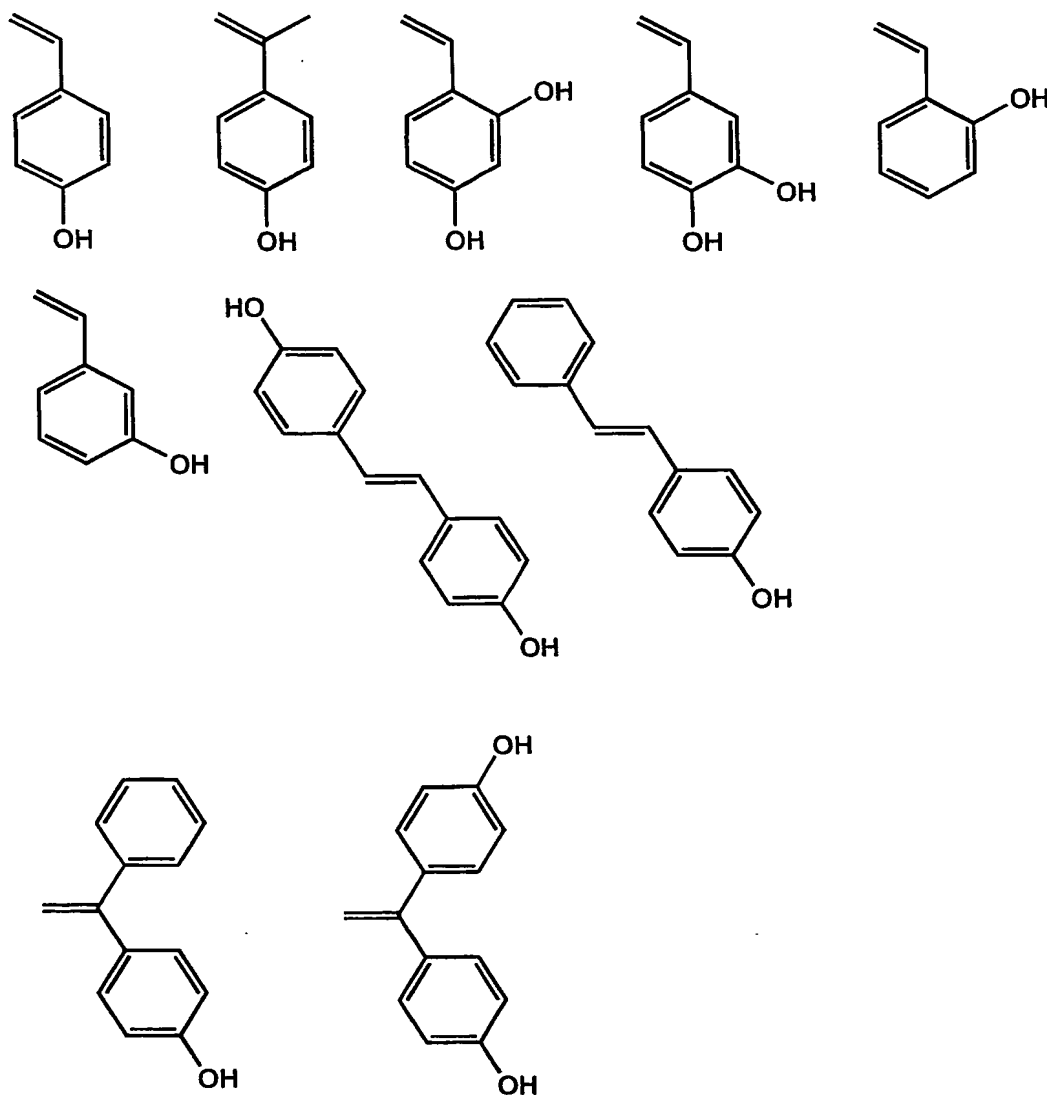
ホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基等を例示することができる。

【0084】

式(V)で表される化合物として具体的には、下記式に表される化合物を例示することができる。但し、式(V)で表される繰り返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。

【0085】

【化35】



【0086】

式(VI)中、 R_{181} 、 R_{191} 及び R_{201} は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1~10の炭化水素基を表し、 R_{181} と R_{201} は結合して環を形成してもよい。 R_{211} は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等のC1~C6アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のC6~C10の2価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数3~10の2価脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{211} は、アルキレン基、2価芳香族炭化水素基、2価脂環式炭化水素基を2以上複合した2価の有機基を表す。 R_{212} は、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基

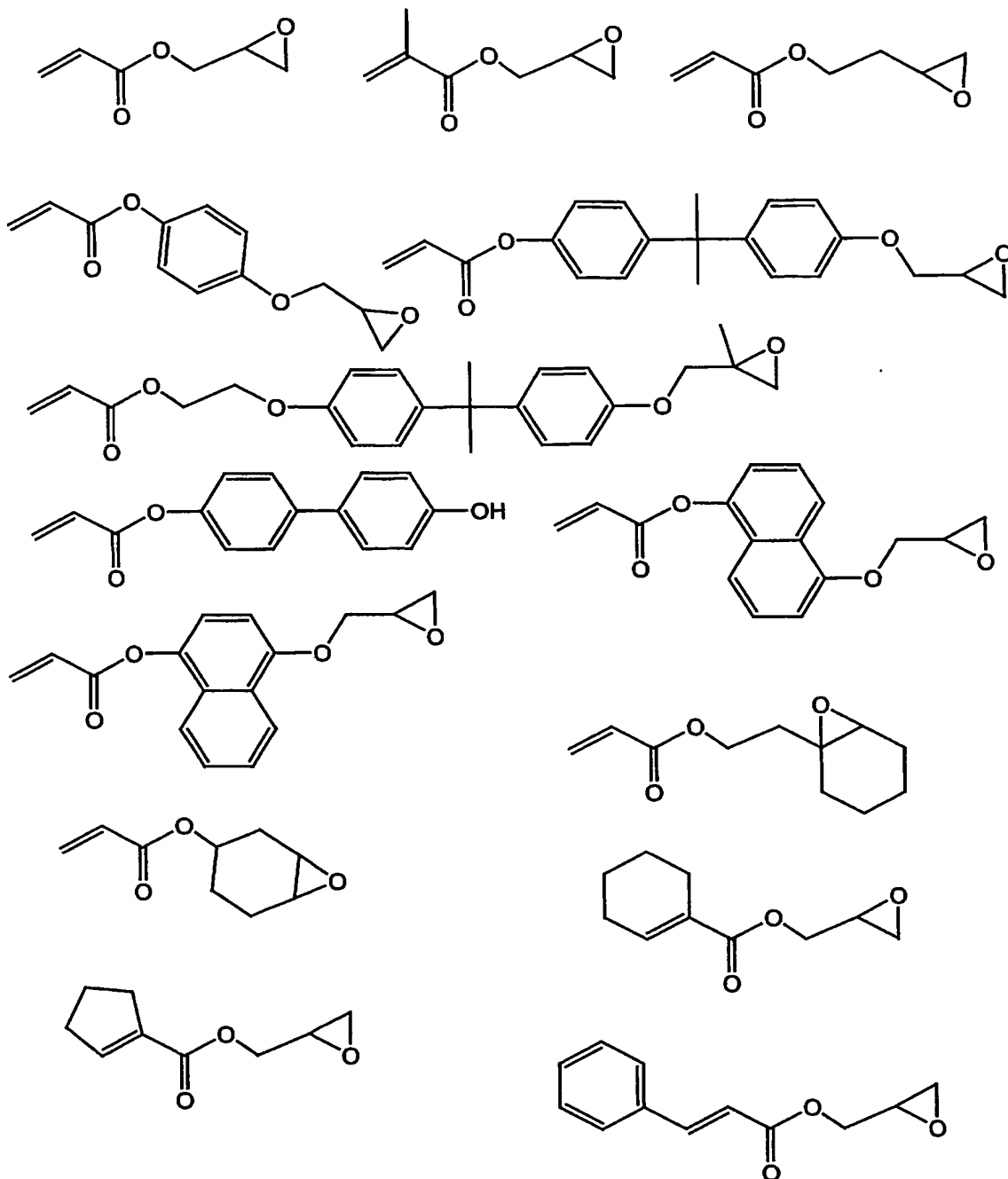
、イソブチル基、t-ブチル基等のC1～C4アルキル基を表す。R₁₈₁、R₁₉₁、R₂₀₁及びR₂₁₂は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、具体的には、フッ素原子、クロル原子、又はブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0087】

式(VI)で表される繰り返し単位 of 具体的な例として下記式に例示することができる。但し、式(VI)で表される繰り返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。

【0088】

【化36】



【0089】

式 (VII) 中、 R_{281} 、 R_{291} 及び R_{301} は、それぞれ独立して、水素原子、又はメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数 1~10 の炭化水素基を表し、 R_{281} と R_{301} は結合して環を形成してもよい。 R_{311} は、水素原子又は、式 (VIII) で表される官能基を表す。式 (VIII) 中、 R_{411} は、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、プロピレン基等の $C1 \sim C6$ アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等の $C6 \sim C10$ の 2 価芳香族炭化水素基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンタンジイル基等の炭素数 3~10 の 2 価脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{411} は、アルキレン基、2 価芳香族炭化水素基、2 価脂環式炭化水素基を 2 以上複合した 2 価の有機基を表す。 R_{281} 、 R_{291} 、 R_{301} 、 R_{311} 及び R_{411}

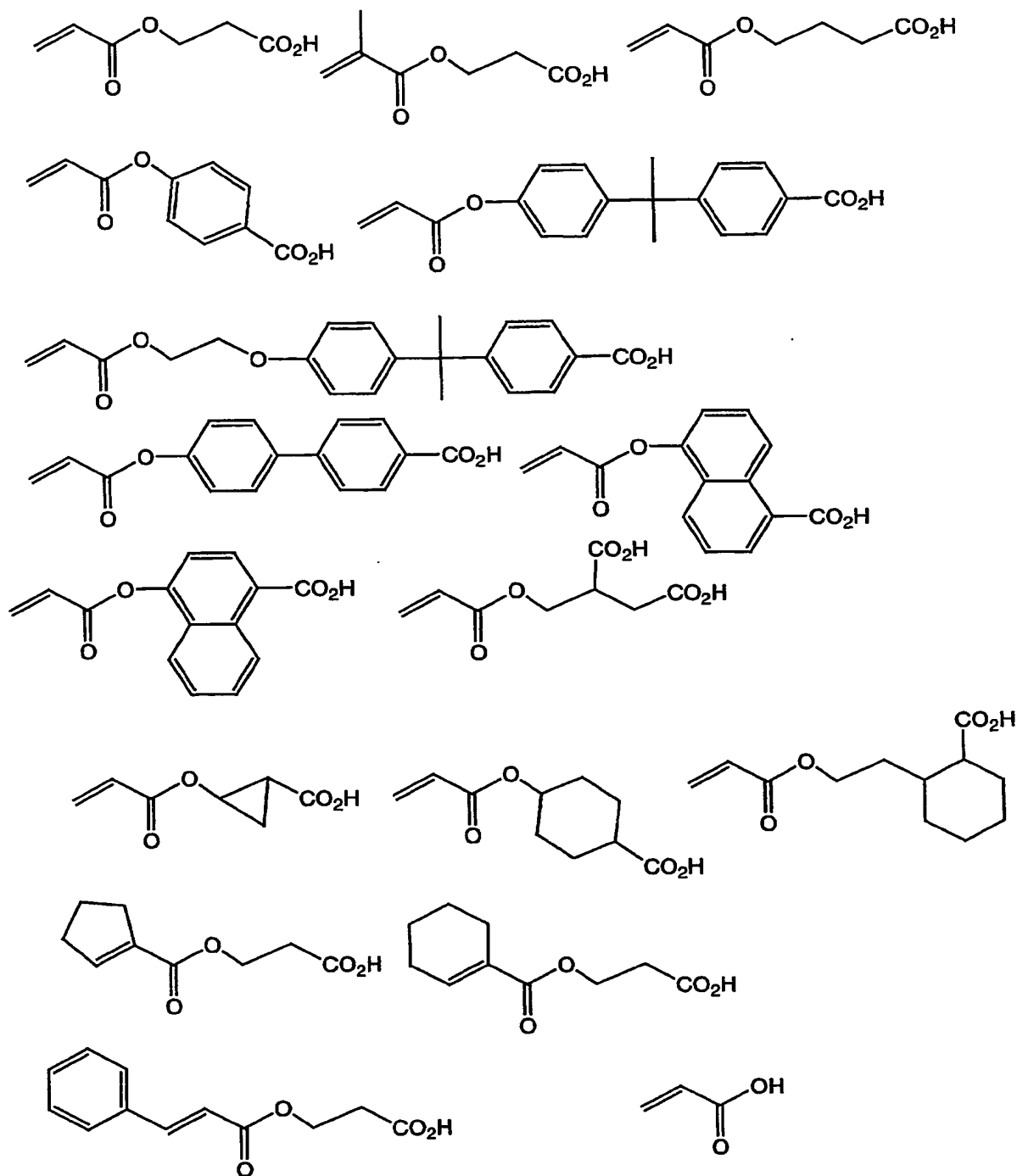
1 は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、具体的には、フッ素原子、クロル原子、ブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基などを例示することができる。

【0090】

式 (VII) で表される繰り返し単位 of 具体的な例として下記式に例示することができる。但し、式 (VII) で表される繰り返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。

【0091】

【化 37】

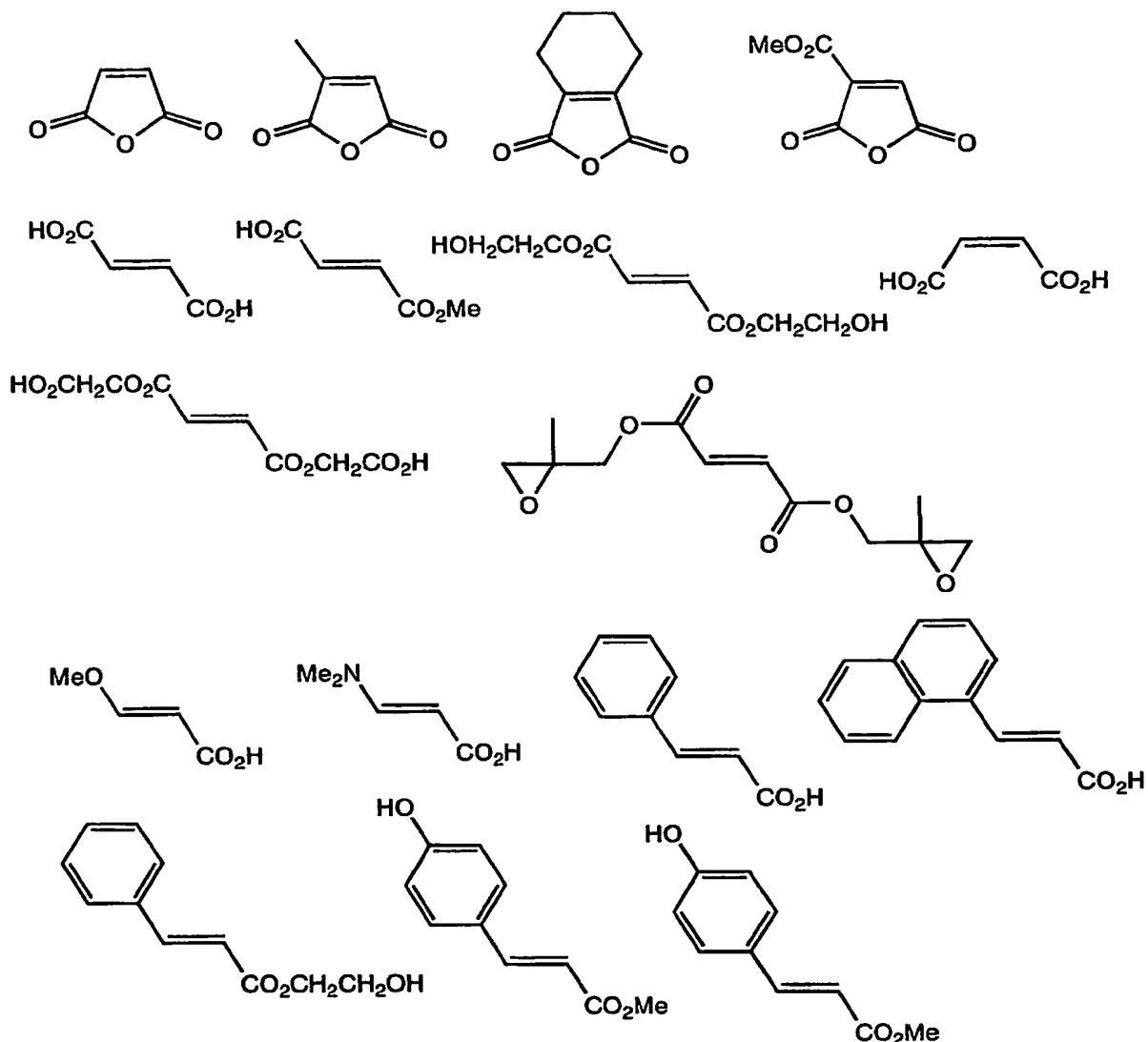


【0092】

式 (IV) ~ 式 (VII) で例示された繰り返し単位以外の式 (II) で表される繰り返し単位の具体例として、下記式で表される化合物をさらに、例示することができる。

【0093】

【化 3 8】



【 0 0 9 4 】

また、式 (II) で表される繰り返し単位は、1 種単独でも、2 種以上を混合されていても構わない。

【0095】

式(II)で表される繰り返し単位の数、架橋反応により充分な、熱的特性、物理的特性を有する膜を成形できる範囲であれば、特に制限されないが、5モル以上であるのが好ましい。

【 0 0 9 6 】

式 (III) 中、R₁₀～R₁₂は、それぞれ独立して、水素原子、又は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭素数1～10の炭化水素基を表し、R₁₃は、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、2-ピリジル基、4-ピリジル基等のヘテロアリール基を表す。R₁₀～R₁₃は、適当な炭素原子上に置換基を有していてもよく、そのような置換基として、具体的には、フッ素原子、クロル原子、又は、ブロム原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等の炭化水素基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、ニトリル基、ニトロ基、メトキシ基、フェノキシ基等の炭化水素オキシ基、メチルチオ基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基、アニ

リノ基などを例示することができる。

【0097】

式 (III) で表される繰返し単位として、具体的には、以下の繰返し単位を例示することができる。但し、式 (III) で表される繰返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。式 (III) で表される繰返し単位は、1 種単独でも、2 種以上を混合していても構わない。

【0098】

スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、1-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等。

【0099】

式 (III) で表される繰返し単位のモル数は、ミクロ相分離構造形成に必要な範囲であれば特に制限されないが、5 モル以上であるのが好ましい。

【0100】

式 (I)、式 (II) 及び式 (III) で表される繰返し単位を有する共重合体中、式 (I) で表される繰返し単位モル数は、9. 9 ~ 80 % の範囲であり、式 (II) で表される繰返し単位のモル数が 0. 1 ~ 50 % の範囲であり、式 (III) で表される繰返し単位のモル数が 19. 9 ~ 90 % の範囲であるのが好ましい。式 (I) で表される繰返し単位が 9. 9 % 以上では、より充分な導電性を得ることができ、80 % 以内では、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができる。式 (II) で表される繰返し単位が、0. 1 % 以上では、架橋密度が低くなく、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができ、50 % 以内では、より充分な導電性を得ることができる。式 (III) で表される繰返し単位が、19. 9 % 以上では、より充分な熱的特性、物理的特性を得ることができ、90 % 以内では、より充分な導電性を得ることができる。

【0101】

本発明における共重合体は、式 (I) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 A、式 (II) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 B 1 及び B 2、並びに式 (III) で表される繰返し単位を有するブロック鎖 C 1 及び C 2 が、共重合体中において、B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順で配置していることを特徴とする。各ブロック鎖が、B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順で配置しているとは、各ブロック鎖が、直接結合していても、連結基、重合鎖等の他の構成単位をはさんで結合していてもよいことを意味する。そして、上記他の構成単位としては、各ブロック鎖がそれぞれ対応する繰返し単位式 (I) ~ (III) 以外に、構成単位として含む他の繰返し単位を挙げることができ、この他の繰返し単位と繰返し単位式 (I) ~ (III) との重合形式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、交互重合等のいずれの重合形式であってもよい。また、構成単位として他の重合鎖を他の繰返し単位として含む場合、ホモポリマーでも、2 元以上の共重合体であってもよく、共重合体の場合には、その中の結合状態は特に制限されず、ランダム、ブロック、又は徐々に成分比が変化するグラジエントであってもよい。中でも、各ブロック鎖が、B 1-C 1-A-C 2-B 2 の順で結合して配列している場合が好ましい。この場合、結合しているとは、各ブロック鎖が直接結合している場合、酸素原子、アルキレン基等の低分子の連結基を介して結合している場合等を意味する。また、配列又は結合している B 1 及び B 2、C 1 及び C 2 は、同一であっても又は相異なってもよい。

【0102】

上記のように、本発明の共重合体は、式 (I) ~ (III) で表される繰返し単位と異なる繰返し単位を構成単位として含むことができ、そのような繰返し単位として以下の化合物を例示することができる。但し、繰返し単位に誘導されると考えられる単量体で例示することとする。これらの繰返し単位は、1 種単独でも、2 種以上を混合していても構わない。

【0103】

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸 1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、(メタ) アクリル酸 1-メチレンアダマンチル、(メタ) アクリル酸 1-エチレンアダマンチル、(メタ) アクリル酸 3, 7-ジメチル-1-アダマンチル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ノルボルナン、(メタ) アクリル酸メンチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸イソデシル、(メタ) アクリル酸イソオクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフラニル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロピラニル、(メタ) アクリル酸 3-オキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ブチロラクトン、(メタ) アクリル酸メバロニックラクトン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどの共役ジエン類、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等の α , β -不飽和カルボン酸イミド類、(メタ) アクリロニトリルなどの α , β -不飽和ニトリル類。

【0104】

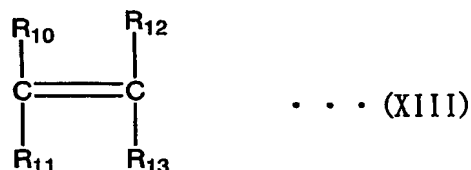
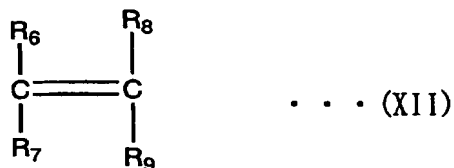
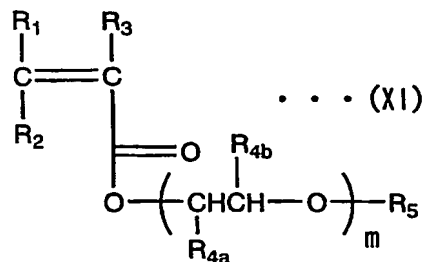
A、B1、B2、C1、及びC2のブロック鎖を含む本発明の共重合体の数平均分子量は、特に、制限されないが、5,000~1,000,000の範囲を好ましく例示することができる。5,000より大きい場合には、熱的特性、物理的特性が向上し、1,000,000より小さい場合には、成形性、又は成膜性が向上する。また、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は、特に制限されないが、後述するミクロ相分離構造を形成するために、1.01~2.50、さらに1.01~1.50の範囲が好ましい。

【0105】

本発明の共重合体の製造方法は、具体的には、下記式 (XI)、式 (XII)、及び式 (XIII) で表される化合物を用い、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法、安定ラジカルによるリビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法等の公知の方法を用いて製造することができ、中でも、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン原子を1又は複数含む有機ハロゲン化合物を重合開始剤とするリビングラジカル重合法を好ましく例示することができる。

【0106】

【化 3 9】



【0107】

式 (XI) ~ (XIII) 中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_{13}$ は、前記と同じ意味を表す。さらに詳細に説明すると、(イ) 式 (XI) で表される化合物を、リビングラジカル重合法において、2 官能開始剤を用いて反応させることにより得られる 2 官能ブロック鎖等の各ブロック鎖を含むマクロ開始剤に、さらに他のブロック鎖を構成する単量体を反応させて逐次にブロック鎖を伸長して製造する方法や、(ロ) 式 (XI) の代わりに式 (XII) で表される化合物を用い、単官能開始剤を用い、他は (イ) と同様に行い、端から順次ブロック鎖を伸長して製造する方法や、(ハ) 各ブロック鎖、又は、各ブロック鎖の一部を所定の配列で重合体した後、カップリング反応により製造する方法、等を例示することができる。上記リビングラジカル重合は、遷移金属錯体を触媒及びハロゲン原子を分子内に 1 つ以上有する有機ハロゲン化合物を開始剤に用いて行うことができる。

【0108】

上記遷移金属錯体を構成する中心金属としては、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、銅等の周期律表第 7 ~ 11 族元素（日本化学会編「化学便覧基礎編 I 改訂第 4 版」（1993 年）記載の周期律表による）が好ましく挙げられる。中でもルテニウムが好ましい。これらの金属に配位して錯体を形成する配位子としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン等の炭素数 18 ~ 54 のトリアリールホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン等の炭素数 3 ~ 18 のトリアルキルホスフィン、トリフェニルホスファイト等のトリアリールホスファイト、ジフェニルホスフィノエタン、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、一酸化炭素、水素原子、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエン、インデン、ノルボルナジエン、ベンゼン、シメン、フェノール、4-イソプロピルトルエン、シクロペンタジエニルトルエン、インデニルトルエン、サリシリデン、2-メチルペンテン、2-ブテン、アレン、フラン、カルボン酸等を好ましい例として挙げることができる。また、含窒素系配位子やカルコゲナイドも有用である。

【0109】

以上例示した配位子のうち、炭化水素配位子は、種々の置換基、例えば、アルキル基（

メチル基、エチル基などのC1-C4アルキル基など)、アルケニル基(ビニル基、アリル基などのC2-C5アルケニル基など)、アルキニル基、アルコキシ基(メトキシ基などのC1-C4アルコキシ基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル基などのC1-C4アルコキシカルボニル基など)、アシル基(アセチル基などのC2-C5アシル基など)、アシルオキシ基(ホルミル基、アセチルオキシ基などのC2-C5アシルオキシ基など)、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、イミノ基、ニトロ基、シアノ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)などを有していてもよい。置換基を有する炭化水素配位子としては、例えば、ペンタメチルシクロペンタジエニルなどの1~5個のメチル基で置換されていてもよい環状炭化水素配位子などが例示できる。また、遷移金属錯体は、前記例示した配位子以外に、水酸基、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基など)、アシル基(アセチル、プロピオニル基など)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基など)、アセチルアセトナート等のβ-ジケトン基、アセチルアセテート等、β-ケトエステル基、擬ハロゲン基[CN、チオシアナート(SCN)、セレンシアナート(SeCN)、テルロシアナート(TeCN)、SCSN₃、OCN、ONC、アジド(N₃)など]、酸素原子、H₂O、窒素含有化合物[NH₃、NO、NO₂、NO₃、エチレンジアミン、ジエレントリアミン、トリブチルアミン、1,3-ジイソプロピル-4,5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン、ピリジン、フェナントロリン、ジフェナントロリンや置換フェナントロリン、2,2':6',2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミン、4-4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン、チオシアネート、O, S, Se, Teの配位したビピリジン、アルキルイミノピリジン、アルキルビピリジニルアミン、アルキル置換トリピリジン、ジ(アルキルアミノ)アルキルピリジン、エチレンジアミンジピリジン、トリ(ピリジニルメチル)アミンなど]等を有していてもよい。

【0110】

本発明の多分岐高分子化合物を得るために用いられる遷移金属錯体として、ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体を代表して例示すると、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(トリアルキルホスフィン)p-シメンルテニウム、ジクロロ-ジ(トリシメンホスフィン)スチリルルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp-シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム、シス-ジクロロビス(2,2'-ビピリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1,10-フェナントロリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドロテトラ(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム又はクロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジヒドロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等を好ましく例示することができる。さらに、他の遷移金属錯体として、ジ(トリフェニルホスフィン)二塩化鉄、ジ(トリブチルアミノ)二塩化鉄、トリフェニルホスフィン三塩化鉄、(1-プロモ)エチルベンゼン-トリエトキシホスフィン-二臭化鉄、(1-プロモ)エチルベンゼン-トリフェニルホスフィン-二臭化鉄、(1-プロモ)エチルベンゼン-[4-4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン]二臭化鉄、(1-プロモ)エチルベンゼン-トリ-n-ブチルアミノ-二臭化鉄、(1-プロモ)エチルベンゼン-トリ-n-ブチルホスフィン-二臭化鉄、トリ-n-ブチルホスフィン-二臭化鉄、[4-4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン]二臭化鉄、テトラアルキルアンモニウム三ハロゲン化鉄(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化鉄(II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化鉄(II)、ジカルボニルインデニルヨウ化鉄(II)、ジカルボニルインデニル臭化鉄(II)、ジカルボニルインデニル塩化鉄(II)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化鉄(II)、ジカルボニルフルオレ

ニル臭化鉄 (II)、ジカルボニルフルオレニル塩化鉄 (II)、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン塩化鉄、1, 3-ジイソプロピル-4, 5-ジメチルイミダゾール-2-イリデン臭化鉄、などの鉄錯体；ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ルテニウム (II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル臭化ルテニウム (II)、ジカルボニルシクロペンタジエニル塩化ルテニウム (II)、ジカルボニルインデニルヨウ化ルテニウム (II)、ジカルボニルインデニル臭化ルテニウム (II)、ジカルボニルインデニル塩化ルテニウム (II)、ジカルボニルフルオレニルヨウ化ルテニウム (II)、ジカルボニルフルオレニル臭化ルテニウム (II)、ジカルボニルフルオレニル塩化ルテニウム (II)、ジクロロ-2, 6-ビス [(ジメチルアミノ)-メチル] (μ -N₂) ピリジンルテニウム (II) などのルテニウム錯体；カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル (II)、カルボニルシクロペンタジエニル臭化ニッケル (II)、カルボニルシクロペンタジエニル塩化ニッケル (II)、カルボニルインデニルヨウ化ニッケル (II)、カルボニルインデニル臭化ニッケル (II)、カルボニルインデニル塩化ニッケル (II)、カルボニルフルオレニルヨウ化ニッケル (II)、カルボニルフルオレニル臭化ニッケル (II)、カルボニルフルオレニル塩化ニッケル (II)、o, o'-ジ (ジメチルアミノメチル) フェニルハロゲン化ニッケル、ジトリフェニルホスフィン二臭化ニッケル、ジ (トリ n-ブチルアミノ) 二臭化ニッケル、1, 3-ジアミノフェニル臭化ニッケル、ジ (トリ n-ブチルホスフィン) 二臭化ニッケル、テトラ (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどのニッケル錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化モリブデン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化モリブデン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化モリブデン (II)、ジアリールアミノ-ジ (2-ジメチルアミノメチルフェニル) リチウムモリブデン、ジアリールアミノ- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -メチル-リチウムモリブデン、ジアリールアミノ- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -トリメチルシリルメチル-リチウムモリブデン、ジNアリール- (2-ジメチルアミノメチルフェニル) -p-トリル-リチウムモリブデンなどのモリブデン錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化タングステン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル臭化タングステン (II)、トリカルボニルシクロペンタジエニル塩化タングステン (II) などのタングステン錯体；ジカルボニルシクロペンタジエニルコバルト (I) などのコバルト錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルマンガン (I)、トリカルボニル (メチルシクロペンタジエニル) マンガン (I) などのマンガン錯体；トリカルボニルシクロペンタジエニルレニウム (I)、ジオキソビス (トリフェニルホスフィン) ヨウ化レニウム等のレニウム錯体、トリ (トリフェニルホスフィン) 塩化ロジウムなどのロジウム錯塩、トリフェニルホスフィンジアセチルパラジウムなどのパラジウム錯塩、ジフェナンスロリンや置換フェナンスロリン、2, 2': 6', 2''-ターピリジン、ピリジンイミン、架橋脂肪族ジアミンなどによる銅錯塩、アセチル [4-4'-ジ (5-ノニル) -2, 2'-ビピリジン] 銅、六フッ化ホスフィン-ジ [4-4'-ジ (5-ノニル) -2, 2'-ビピリジン] 銅、チオシアネート銅、O, S, Se, Te の配位したビピリジン銅、アルキルビピリジニルアミンやアルキル置換トリピリジンやジ (アルキルアミノ) アルキルピリジンやイミノジピリジンやエチレンジアミンジピリジンやトリ (ピリジニルメチル) アミンなどが配位した銅などによる銅錯塩などが挙げられる。特に、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化鉄 (I)、ジカルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ルテニウム (II)、カルボニルシクロペンタジエニルヨウ化ニッケル (II) などが好ましい。これらの遷移金属錯体は、1種又は2種以上組み合わせ使用できる。

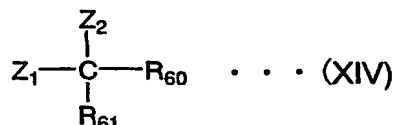
【0111】

有機ハロゲン化合物は、1~4個又はそれ以上のハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素など) を含み、遷移金属錯体と作用してラジカル種を発生させることにより重合を開始させる開始剤として用いられる。このような有機ハロゲン化合物は1種又は2種以上組み合わせ使用できる。有機ハロゲン化合物としては、特に制限されず種々の化合物が使用できるが、例えば、下記式 (XIV) 又は (XV) で表されるハロゲン化合物などを挙げ

ることができる。

【0112】

【化40】



【0113】

【化41】



【0114】

式中、 $R_{60} \sim R_{61}$ は、同一又は相異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基を示す。 R_{62} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基を示す。 $R_{60} \sim R_{62}$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ原子を含む有機基は置換基を有していてもよい。 Z_1 は、ハロゲン原子又はハロゲン原子を含む有機基を示し、また、 Z_2 は、 Z_1 又は $R_{60} \sim R_{61}$ と同様の意味を表す。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示でき、特に、塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などのC1-C12アルキル基などが例示できる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC4-12シクロアルキル基（好ましくはC4-C8シクロアルキル基）などが例示できる。アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などのC6-C12アリール基などが例示でき、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC7-C14アラルキル基などが例示できる。ヘテロ原子を含む有機基としては、少なくとも1つのヘテロ原子（窒素、酸素又は硫黄などのヘテロ原子）を含む有機基、例えば、エステル基〔アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの脂肪族C1-C10アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのC6-C12アリールオキシカルボニル基など）、アシルオキシ基（アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基などの脂肪族C2-C10アシルオキシ基）；ベンゾイルオキシ基などのC6-C12アリールカルボニルオキシ基など〕、ケトン基（ホルミル基、アセチル基などの脂肪族C1-C10アシル基；ベンゾイル基などのC6-C12アリールカルボニル基など）、エーテル基（メトキシ基、エトキシ基などの脂肪族C1-C10アルコキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基などのC6-C12アリールオキシ基など）、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、チオエステル基、チオケトン基、チオエーテル基（硫化アルキル基、硫化アリール基など）などが例示できる。前記ハロゲン原子以外の $R_6 \sim R_8$ は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。

【0115】

好ましいハロゲン化合物には、前記式(XIV)で表されるハロゲン化炭化水素、ハロゲン化エステル（ハロゲン含有エステル）、ハロゲン化ケトン（ハロゲン含有ケトン）、前記式(XV)で表されるスルホニルハライド（ハロゲン化スルホニル化合物）などが含まれる。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ハロアルカン〔塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、塩化*n*-プロピル、臭化*n*-プロピル、ヨウ化*n*-プロピル、塩化イソプロピル、臭化イソプロピル、ヨウ化イソプロピル、塩化*tert*-ブチル、臭化*tert*-ブチル、ヨウ化*tert*-ブチルなどのC1-C12アルキルモノハライド；ジクロロメタン、ジプロモメタン、ジヨードメタン、1,1-ジクロロエ

タン、1, 1-ジブプロモエタン、1, 1-ジヨードエタン、1-ブプロモ-1-クロロエタン、2, 2-ジクロロプロパン、2, 2-ジブプロモプロパン、2, 2-ジヨードプロパン、2-クロロ-2-ヨードプロパン、2-ブプロモ-2-ヨードプロパンなどのジハロC1-C12アルカン；ハロゲン化シクロアルキル（シクロヘキシルクロライド、シクロオクチルクロライドなどのC5-C10シクロアルキルハライドなど）、ハロゲン化アリール（クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化C6-C14アリールなど）、ハロゲン化アラルキル（塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、塩化ベンズヒドリル、臭化ベンズヒドリル、1-フェニルエチルクロリド、1-フェニルエチルプロミド、1-フェニルエチルヨージド、キシリレンジクロリド、キシリレンジブプロミド、キシリレンジヨージド、ジクロロフェニルメタン、ジクロロジフェニルメタンなどのC7-C14アラルキルハライドなど）などが挙げられる。ハロゲン含有エステルとしては、例えば、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチル、 α -ブプロモフェニル酢酸メチル、2-ブプロモ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ブプロモ-プロピオン酸ヒドロキシエチル、2-ブプロモ-プロピオン酸グリシジルメチル、2-ブプロモ-プロピオン酸プロペニル、クロロ酢酸ビニル、プロモラクトン、2-ブプロモ-プロピオン酸-p-カルボキシルフェノールエチル、2-クロロイソ酪酸メチル、2-クロロイソ酪酸エチル、2-ブプロモイソ酪酸メチル、2-ブプロモイソ酪酸エチル、2-ヨードイソ酪酸メチル、2-ヨードイソ酪酸エチルなどのハロゲン含有C2-C12モノカルボン酸のC1-C10アルキルエステルや置換アルキルエステルやアルケニルエステルなど（好ましくはハロゲン含有C4-C8モノカルボン酸のC1-C4アルキルエステルなど）；2-クロロ-2-メチルマロン酸ジメチル、2-クロロ-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ブプロモ-2-メチルマロン酸ジメチル、2-ブプロモ-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ヨード-2-メチルマロン酸ジメチル、2-ヨード-2-メチルマロン酸ジエチル、2-ブプロモ-2, 4, 4, トリメチル-グルタル酸ジメチルなどのハロゲン含有C1-C14多価カルボン酸のC1-C10アルキルエステル（好ましくはハロゲン含有C2-C8ジカルボン酸のジC1-C4アルキルエステルなど）、ジクロロ酢酸、ジブプロモ酢酸、2-クロロイソ酪酸、2-ブプロモイソ酪酸などのハロゲン含有C2-C12カルボン酸などが例示できる。ハロゲン含有ケトンとしては、例えば、2-クロロアセトン、1, 1-ジクロロアセトン、エチルクロロメチルケトン、1-ブプロモエチルエチルケトンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C1-C10アルキルケトン；2, 2-ジクロロアセトフェノン、2-ブプロモイソブチロフェノンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C6-C12アリールケトンなどが例示できる。ハロゲン含有ニトリルとしては、2-ブプロモプロピオニトリルが例示でき、その系列としてベンジルチオシアネートも使用できる。前記式〔6〕で表されるハロゲン化合物の他に、3~4個のハロゲン原子を含む有機ハロゲン化合物も開始剤として用いられ、3個のハロゲン原子を含むものとして、クロロホルムなどのトリハロC1-C12アルカン；トリクロロフェニルメタンなどのC7-14アラルキルハライド；アセチルトリ塩化メタンなどのハロゲン含有C2-C12モノカルボン酸のC1-C10アルキルエステル；1, 1, 1, -トリクロロアセトンなどのハロゲン化C1-C10アルキル-C1-C10アルキルケトンなどが例示でき、4個のハロゲン原子を含むものとして、四塩化炭素、ブプロモトリ塩化メタンなどのテトラハロC1-C12アルカンが例示でき、さらには、トリフルオロトリ塩化エタンのような4個を超えるハロゲン原子を含むものさえ用いることができる。

【0116】

前記式 (XV) で表されるスルホニルハライドとしては、例えば、塩化メタンスルホニル、臭化メタンスルホニル、ヨウ化メタンスルホニル、塩化クロロメタンスルホニル、臭化クロロメタンスルホニル、ヨウ化クロロメタンスルホニル、塩化ジクロロメタンスルホニル、臭化ジクロロメタンスルホニル、ヨウ化ジクロロメタンスルホニル、塩化ブプロモメタンスルホニル、臭化ブプロモメタンスルホニル、ヨウ化ブプロモメタンスルホニル、塩化ジブプロモメタンスルホニル、臭化ジブプロモメタンスルホニル、ヨウ化ジブプロモメタンスルホニル、塩化ヨードメタンスルホニル、臭化ヨードメタンスルホニル、ヨウ化ヨードメタンス

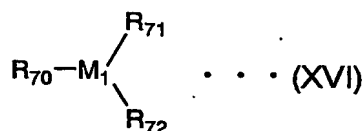
ルホニル、塩化ジヨードメタンスルホニル、臭化ジヨードメタンスルホニル、ヨウ化ジヨードメタンスルホニル、塩化トリクロロメタンスルホニルなどの脂肪族スルホニルハライド（特に、メタンスルホニルハライドなどのアルカンスルホニルハライド）；塩化ベンゼンスルホニル、臭化ベンゼンスルホニル、ヨウ化ベンゼンスルホニル、塩化p-メチルベンゼンスルホニル、臭化p-メチルベンゼンスルホニル、ヨウ化p-メチルベンゼンスルホニル、塩化p-クロロベンゼンスルホニル、臭化p-クロロベンゼンスルホニル、ヨウ化p-クロロベンゼンスルホニル、塩化p-メトキシベンゼンスルホニル、臭化p-メトキシベンゼンスルホニル、ヨウ化p-メトキシベンゼンスルホニル、塩化p-ニトロベンゼンスルホニル、臭化p-ニトロベンゼンスルホニル、ヨウ化p-ニトロベンゼンスルホニル、塩化p-フッ化ベンゼンスルホニル、塩化p-カルボキシルベンゼンスルホニル、塩化p-アミノジアゾベンゼンスルホニル、塩化-2, 5ジクロロベンゼンスルホニル、塩化-2, 5ジメトキシベンゼンスルホニル、塩化-2-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロベンゼンスルホニル、塩化-1-ナフタレンスルホニル、塩化-2-ナフタレンスルホニル、塩化（5-アミノ-2-ナフタレン）スルホニル、塩化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二臭化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二ヨウ化1, 4-ジスルホニルベンゼン、二塩化2, 6-ジスルホニルナフタレン、二臭化2, 6-ジスルホニルナフタレン、二ヨウ化2, 6-ジスルホニルナフタレンなどの芳香族スルホニルハライドなどが例示できる。さらに、ヘテロ原子を有する他のハロゲン化合物には、ハロゲン化アルコール（2, 2-ジクロロエタノール、2, 2-ジブプロモエタノールなどの脂肪族、脂環族又は芳香族ハロゲン化C1-C10アルコールなど）、ハロゲン化ニトリル（ジクロロアセトニトリル、ジブプロモアセトニトリルなどのハロゲン化アセトニトリルなど）、ハロゲン化アルデヒド、ハロゲン化アミドなどが例示できる。

【0117】

リビングラジカル重合法においては、さらに、金属錯体に作用することにより、ラジカル重合を促進させる活性化剤として、ルイス酸及び／又はアミン類を使用することができる。前記ルイス酸、及びアミン類は、1種又は2種以上組み合わせて使用できる。ルイス酸の種類は特に制限されず、種々のルイス酸、例えば、下記式（XVI）又は（XVII）で表される化合物などが使用できる。

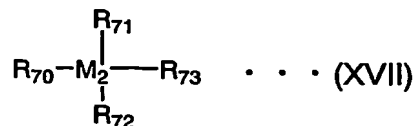
【0118】

【化42】



【0119】

【化43】



【0120】

式中、M₁は、周期表3族元素又は周期表13族元素を示し、M₂は、周期表4族元素又は周期表14族元素を示す。R₇₀～R₇₂は、同一又は相異なっているよく、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基又はアラルキルオキシ基を表す。前記M₁として、具体的には、周期表3族元素としてスカンジウムSc、イットリウムYなど、周期表13族元素としてホウ素B、アルミニウムAl、ガリウムGa、インジウムIn等を例示することができ、特に、Sc、B、Al、さらにSc、Al等を好ましく例示することができ

る。前記M₂として、具体的には、周期表4族元素としてチタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど、周期表14族元素としてケイ素Si、スズSn、鉛Pb等を例示することができ、特に、Ti、Zr、Sn等を好ましく例示することができる。R₇₀~R₇₃として、具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などのC₁-C₁₂アルキル基等、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのC₄-C₁₂シクロアルキル基（好ましくはC₄-C₈シクロアルキル基）等、アリール基としては、フェニル、トリル、ナフチル基などのC₆-C₁₂アリール基等、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC₇-C₁₄アラルキル基等を例示することができる。また、シクロアルキルオキシ基として、具体的には、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロオクチルオキシ基などのC₄-C₁₂シクロアルキルオキシ基、好ましくはC₄-C₈シクロアルキルオキシ基等、アラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などのC₇-C₁₄アラルキルオキシ基等を例示することができる。

【0121】

前記ハロゲン原子以外の置換基R₇₀~R₇₂は、前記炭化水素配位子の置換基と同様の置換基などを有していてもよい。例えば、アリールオキシ基は、芳香環上に置換基、例えばC₁-C₅アルキル基等を一つ又はそれ以上有していてもよく、このような置換アリールオキシ基の具体例としては、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、3-エチルフェノキシ基、4-エチルフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,6-ジエチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジ-n-ブチルフェノキシ基、2,6-ジ-t-ブチルフェノキシ基などが挙げられる。好ましいR₉~R₁₂は、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アルキル基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基等である。

【0122】

前記式(XVI)で表される化合物としては、例えば、アルミニウムアルコキシド[アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリs-ブトキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド、アルミニウムトリフェノキシドなどのアルミニウムのC₁-C₄アルコキシド又はアリールオキシド；メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノキシド)、メチルアルミニウムビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリールオキシドなど]、アルミニウムハライド(三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウムなどのアルミニウムトリハライドなど)等のアルミニウム系ルイス酸；前記アルミニウム系ルイス酸に対応するスカンジウム系ルイス酸(スカンジウムトリイソプロポキシドなどのスカンジウムアルコキシド、三塩化スカンジウム、三臭化スカンジウム、三ヨウ化スカンジウムなどのスカンジウムハライドなど)などが例示できる。

【0123】

前記式(XVII)の化合物としては、例えば、チタンアルコキシド(チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトラn-プロポキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラn-ブトキシド、チタンテトラt-ブトキシド、チタンテトラフェノキシド、クロロチタントリイソプロポキシド、ジクロロチタンジイソプロポキシド、トリクロロチタンイソプロポキシドなど)；チタンハライド(四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなど)などのチタン系ルイス酸；前記チタン系ルイス酸に対応するジルコニウム系ルイス酸(ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラn-プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラn-ブトキシド、ジルコニウムテトラt-ブトキシドなどのジルコニウムアルコキシド、四塩化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウムなどのジルコニウムハライドなど)；前記チタン系ルイス酸に対応するスズ系ルイス酸(スズテトライソプロポキシドなどのスズア

ルコキシド、四塩化スズ、四臭化スズ、四ヨウ化スズなどのスズハライドなど) などが例示できる。

【0124】

これらの中でも好ましいルイス酸として、アルミニウム、スカンジウム、チタン、ジルコニウム及びスズから選択された金属化合物（特に金属アルコキシド）が含まれ、例えば、アルミニウムアルコキシド（アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ*s*-ブトキシド、アルミニウムトリ*t*-ブトキシドなど）、スカンジウムアルコキシド（スカンジウムトリイソプロポキシドなど）、チタンアルコキシド（チタンテトラメトキシド、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシド、チタンテトラ*t*-ブトキシド、チタンテトラフェノキシドなど）、ジルコニウムアルコキシド（ジルコニウムテトライソプロポキシドなど）、スズアルコキシド（スズテトライソプロポキシドなど）などが例示できる。

【0125】

また、アミン類としては、2級アミン、3級アミン、含窒素芳香族複素環化合物等、含窒素化合物であれば、特に制限されないが、特に、2級アミン、3級アミンを好ましく例示することができる。2級アミンとして、具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-イソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、モルホリン等を例示することができ、3級アミンとして具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノン-5-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンダー7-セン等を例示することができる。また、同一分子内に、1級アミン部分、2級アミン部分、及び3級アミン部分から選ばれる少なくとも2つ以上を有する化合物をも使用することができ、そのような化合物として具体的には、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、4-(2-アミノエチル)ピペリジン等を例示することができる。遷移金属錯体とルイス酸又はアミン類との割合は、前者/後者=0.05/1~10/1（モル比）、好ましくは0.1/1~5/1（モル比）程度である。

【0126】

また、リビングラジカル重合は、安定ラジカルを用いても行うことができる。

安定ラジカル系開始剤としては、安定フリーラジカル化合物とラジカル重合開始剤との混合物、又は、各種アルコキシアミン類が挙げられる。

【0127】

安定フリーラジカル化合物とは、室温又は重合条件下で単独で安定な遊離基として存在し、また重合反応中には生長末端ラジカルと反応して再解離可能な結合を生成することができるものであり、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ、4, 4'-ジメチル-1, 3-オキサゾリン-3-イルオキシ、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロジニルオキシ、ジ-*t*-ブチルニトロキシド、2, 2-ジ(4-*t*-オクチルフェニル)-1-ピクリルヒドラジルのニトロキシドラジカルやヒドラジニルラジカルを1~複数個生成する化合物が例示される。

【0128】

ラジカル重合開始剤とは、分解してフリーラジカルを生成する化合物であれば良く、具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケター

ル類等、キュメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類の有機過酸化物が例示できる。また、ジメチルアニリンやナフテン酸コバルト等有機過酸化物と組み合わせて用いられる公知の重合促進剤を併用しても良い。

【0129】

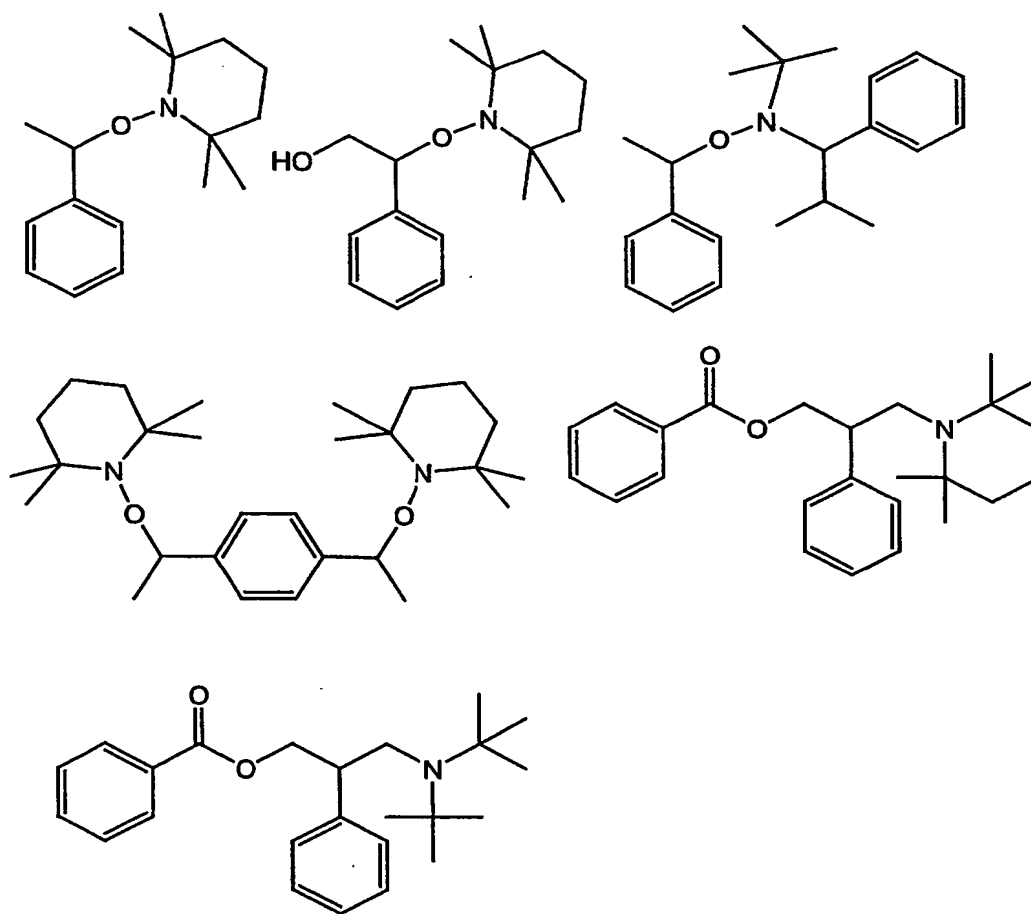
これらのラジカル重合開始剤は、前述の安定フリーラジカル化合物 1 モルに対して通常 0.05～5 モル、好ましくは 0.2～2 モルの範囲で用いられる。

【0130】

アルコキシアミン類としては、ラジカル重合ハンドブック、107 頁（1999 年）エヌティエス社、J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3904 等の文献に記載されている化合物を例示することができ、特に、下記に示す化合物を好ましく例示することができる。

【0131】

【化 44】



【0132】

リビングラジカル重合法による共重合体の製造方法として、具体的には、

- i. 例えば、第一の単量体の転化率が 100% に達した後、第二の単量体を添加して重合を完結させ、これを繰り返すことによりブロック共重合体を得る単量体を逐次的に添加する方法、
- ii. 第一の単量体の転化率が 100% に達しなくとも目標の重合度又は分子量に達した段階で第二の単量体を加えて重合を継続し、ブロック鎖間にランダム部分が存在するグラジエント共重合体を得る方法、
- iii. 第一の単量体の転化率が 100% に達しなくとも目標の重合度又は分子量に達した段階で一旦反応を停止、系外に重合体を取りだし、得られた重合体をマクロ開始剤として

他の単量体を加えて共重合を断続的に進め、ブロック共重合体を得る方法、等を例示することができる。

【0133】

重合方法は、特に制限されず、慣用の方法、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、又は乳化重合などが採用できるが、溶液重合が特に好ましい。溶液重合を行う場合、溶媒としては特に制限されず、慣用の溶媒、たとえば、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、アミド類（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）、アルコール類（メタノール、エタノールなど）、多価アルコール誘導体類（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど）などが使用できる。このような溶媒は単独又は2種以上混合して使用できる。重合は、通常、真空又は窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、温度0～200℃、好ましくは40～150℃、常圧又は加圧下において行なうことができる。

【0134】

リビングアニオン重合法においては、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、通常、真空又は窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下、有機溶媒中において、-100～50℃、好ましくは-100～-20℃において行う事が出来る。アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、セシウムなどを例示することができ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物、アリール化物などを使用する事ができ、具体的には、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムビフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンジアニオン、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウムなどをあげることができる。

【0135】

用いる有機溶媒としては、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサン、シクロペンタンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなど）、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミドなどのアニオン重合において通常使用される有機溶媒をあげることができる。また、共重合反応を制御することを目的として、公知の添加剤、例えば塩化リチウムなどの鉍酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を用いてもよい。

【0136】

リビングラジカル重合法、及びリビングアニオン重合法を用い、分子内に水酸基、カルボキシル基等の活性水素を有する化合物を用いる場合には、必要に応じてシリル化、アセタール化、BOC化等公知の保護化反応により活性水素を保護してから重合反応に供し、重合後、酸、アルカリ等により脱保護化反応を行うことにより製造することができる。

【0137】

共重合反応過程の追跡及び反応終了の確認は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィー、膜浸透圧法、NMRなどにより容易に行うことができる。共重合反応終了後は、カラム精製、又は、例えば水や貧溶媒中に投入して析出したポリマー分を濾過、乾燥させるなど、通常分離精製方法を適用することにより共重合体を得ることができる。

【0138】

本発明のポリマーとしては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント（P1）、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント（P2）、架橋点を有するポリマーセグメント（

P3) が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)としては前記ブロック鎖B1やB2を、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)としては前記ブロック鎖C1やC2を具体的に例示することができ、本発明のポリマーの製造方法としては、前記共重合体の製造方法を具体的に例示することができる。

【0139】

本発明の高分子固体電解質用組成物は、上述の共重合体と電解塩を含むことを特徴とし、さらに、架橋剤を含む場合が好ましい。上記共重合体は、構成単位が異なる2種以上のものを混合して用いることもできるが、マイクロ相分離構造を有する共重合体であることが好ましい。

【0140】

上記架橋剤としては、式(II)で表される繰り返し単位に含まれる水酸基等の反応点と反応して架橋するものであれば、特に制限はされないが、具体的には、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート(H-MDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)、変性ジフェニルメタンジイソシアネート(変性MDI)、水添化キシリレンジイソシアネート(H-XDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H6XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート等のポリイソシアネートあるいはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物等を例示することができる。また、イソシアネート基の一部、又は全部をフェノール化合物やオキシム類等公知のブロック化剤を用いてブロックしたブロックイソシアネート類を用いてもよい。また、必要に応じて、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレン-1,6-ジオール、ポリエチレングリコール等の鎖伸長剤を併用することもできる。

【0141】

ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、必要に応じて、硬化促進剤として、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレントトラミン等のアミン類、ナフテン酸コバルト、テトラ-*n*-ブチルチン、ジブチルチンジラウレートなどの重金属化合物類等を用いることもできる。

【0142】

また、他の架橋剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等々の2以上のエポキシ基を含む化合物等を例示することができ、必要に応じて、硬化促進剤として、ベンジルジメチルアミンなどの3級アミン類、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール類を用いることができる。

【0143】

さらに、他の架橋剤として、通常、エポキシ樹脂用硬化剤として用いられているもの、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン類、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン類、N-アミノエチルピペラジン等の脂環族ポリアミン類、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物類、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリ-p-ヒドロキシスチレン等のポリフェノール類、ジシアンジアミド、ポリアミド樹脂等

を例示することができ、他の硬化剤として、三フッ化ホウ素アミンコンプレックス、各種オニウム塩等を例示することができる。また、酸無水物類やポリフェノール類を架橋剤として用いるとき、必要に応じて公知の硬化促進剤、例えば前記した3級アミン類やイミダゾール類を用いることができる。

【0144】

架橋剤としては、特に、ポリイソシアネート化合物を好ましく例示することができる、これらの架橋剤は、1種単独で、また、2種以上を併用して用いることができる。また、これらの硬化剤又は硬化促進剤は、1種単独で、また2種以上を併用して用いることもできる。また、式(II)で表される繰り返し単位中に、エポキシ基を有する場合には、見かけ上、エポキシ硬化剤が架橋剤となるものとする。

【0145】

式(II)で表される繰り返し単位中に含まれる反応性基、架橋剤の組み合わせは、反応するものであれば、特に制限はされないが、具体的には、式(II)で表される繰り返し単位中の反応性基が水酸基である場合、架橋剤としてポリイソシアネート化合物が好ましく、反応性基がカルボキシル基、アミノ基、又はフェノール性水酸基の場合には、架橋剤としてポリエポキシ化合物が好ましい。

【0146】

用いる架橋剤の量は特に制限されないが、架橋点を有する式(II)で表される繰り返し単位1モルに対して、0.01~2モルの範囲が好ましく、さらに0.1~1モルの範囲が好ましい。0.01モル以上では、より充分な熱的特性、物理的特性が得られ、2以内では、より充分な導電率が得られことになる。

【0147】

本発明で使用する電解質としては、特に限定されるものではなく、電荷でキャリアーとしたいイオンを含んだ電解質を用いればよいが、硬化して得られる高分子固体電解質中での解離定数大きいことが望ましく、アルカリ金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_6$ 等の4級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_6$ 等の4級ホスホニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩あるいは塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸が使用出来、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩又は遷移金属塩の使用が好ましい。

【0148】

使用しうるアルカリ金属塩の具体例としては、例えば LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCH}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 、 LiCF_3CO_3 、 NaClO_3 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 等を例示することができ、これら電解質塩は混合し、使用しても良く、中でもリチウム塩が好ましい。

【0149】

これら電解質塩の添加量は、高分子電解質の基材高分子である多分岐高分子中のアルキレンオキサイドユニットに対して、0.005~80モル%、好ましくは0.01~50モル%の範囲である。本発明の高分子固体電解質用組成物は、上記した共重合体、架橋剤に電解質塩を添加混合(複合)させることにより製造することができるが、添加複合させる方法には特に制限なく、例えば、共重合体、架橋剤と電解質塩とをテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、エタノール、ジメチルホルムアミド等の適当な溶媒に溶解させる方法、共重合体、架橋剤と電解質塩とを常温又は加熱下に機械的に混合する方法等が挙げられる。

【0150】

本発明のポリマー固体電解質用組成物としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)が、P3、P2、P1、P2、P3の順の配置を有するポリマ

一、架橋剤及び電解質塩を含むものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1) としては前記ブロック鎖 A を、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2) としては前記ブロック鎖 B 1 や B 2 を、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) としては前記ブロック鎖 C 1 や C 2 を具体的に例示することができ、また、架橋剤及び電解質塩としては前記のものを具体的に例示することができる。

【0151】

本発明の高分子固体電解質としては、上述の共重合体と電解質塩、好ましくは共重合体と架橋剤との反応により得られた架橋高分子と電解質塩を含むものであれば特に制限されないが、ネットワーク型ミクロ相分離構造を有するものが好ましい。また、架橋高分子としては、架橋剤を式 (II) で表される繰り返し単位 1 モルに対して、0.01～2 モルの範囲、中でも 0.1～1 モルの範囲で用いたものや、分子内に 2 個以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート化合物や分子内に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を架橋剤として用いたものや、架橋剤由来のウレタン結合を含むものが好ましく、また、ミクロ相分離構造を有するものが好ましい。かかる架橋高分子は、共重合体と架橋剤とを、熱、紫外線、赤外線、遠赤外線、マイクロ波等の各種エネルギーにより架橋反応を行うことにより製造することができる。

【0152】

本発明の高分子固体電解質の製造方法としては、(i) 共重合体と架橋剤を、熱等の各種エネルギーを用いて完全に架橋する手前で制御し、さらに電解質塩を添加して架橋、固化させる方法、(ii) 架橋条件の異なる 2 種以上の共重合体、及び 1 種以上の架橋剤を、1 つの共重合体のみが架橋する条件の下に架橋させた後、電解質塩を添加してさらに、架橋、固化させる方法、(iii) 架橋条件の異なる 2 種以上の共重合体、1 種以上の架橋剤、及び電解質塩を、1 つの共重合体のみが架橋する条件の下に架橋させた後、さらに、架橋、固化させる方法、等を例示することができる。

【0153】

特に、前記の高分子固体電解質用樹脂組成物を、シート状、膜状、フィルム状等の形状に成形後、前記エネルギーにより架橋させて、イオン伝導性シート・膜・フィルムとして機能するシート・膜・フィルム状架橋高分子体とするのが好ましく、この場合、加工面の自由度が広がり、応用上の大きな利点となる。

【0154】

シート状等の高分子固体電解質を製造する手段として、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、ディップ法、キャスト法等の各種コーティング手段により支持体上に前記高分子固体電解質用樹脂組成物を成膜させ、次いで前記エネルギーにより架橋反応を行い、その後支持体を除去することによりシート状等の高分子固体電解質が得ることができる。

【0155】

本発明のポリマー固体電解質としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2)、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) が、P 3、P 2、P 1、P 2、P 3 の順の配置を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子、及び電解質塩とを含むものであれば特に制限されず、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1) としては前記ブロック鎖 A を、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2) としては前記ブロック鎖 B 1 や B 2 を、架橋点を有するポリマーセグメント (P 3) としては前記ブロック鎖 C 1 や C 2 を具体的に例示することができ、また、架橋剤及び電解質塩としては前記のものを具体的に例示することができる。また、上記 P 3、P 2、P 1、P 2、P 3 の順の配置を有するポリマーとしては、ミクロ相分離構造を有しているものが好ましい。

【0156】

本発明のイオン伝導性膜としては、イオン伝導性を有するポリマーセグメント (P 1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント (P 2) 及び架橋ポリマーセグメント (P 4) を有するポリマーを含む膜であって、膜中にネットワーク型ミクロ相分離構造を含む

膜や、イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)を有するポリマーと架橋剤との反応により得られた架橋高分子を含む膜であって、膜中にネットワーク型マイクロ相分離構造を含む膜であれば特に制限されないが、上記P1、P2、P3を有するポリマーがマイクロ相分離構造を形成していることが好ましい。イオン伝導性を有するポリマーセグメント(P1)としては前記ブロック鎖Aを、イオン伝導性を有さないポリマーセグメント(P2)としては前記ブロック鎖B1やB2を、架橋点を有するポリマーセグメント(P3)としては前記ブロック鎖C1やC2を具体的に例示することができ、また、架橋ポリマーセグメント(P4)としては前記架橋剤を具体的に例示することができる。本発明のイオン伝導性膜は、膜中にネットワーク型のマイクロ相分離構造を含む構造を有することにより、イオン導電性(伝導性)を維持すると共に、物理的特性、熱的特性、特に膜強度を改善することができる。

【0157】

本発明の高分子固体電解質電池は、上述の高分子固体電解質、又は高分子固体質用組成物を用いて成膜した固体電解質と、電極とを備えたことを特徴とする。

【0158】

高分子固体電解質電池は、例えば、高分子固体電解質を予めフィルム等の成形体として使用し電極間に組み込む方法、又は電極上に先に述べた共重合体等のポリマーと電解質塩を含む組成物を、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、ディップ法、キャスト法等の各種コーティング手段により正極上に前記高分子固体電解質を成膜し、さらに、もう一方の電極を配置する方法等で、製造することができる。

【0159】

電池に用いられる電極としては、電極活物質を含み、必要に応じて電解質塩、及び先に述べた共重合体を含むのが好ましい。また、電極が正極の場合に、さらに導電材を含む場合が好ましい。

【0160】

用いる電極活物質は特に制限されず、従来から電極活物質として知られている種々のものを使用することができる。具体的には、金属リチウム、金属銀、金属亜鉛等の単体金属、Li-Al等の合金、黒鉛、カーボンブラック、フッ化グラファイト、ポリアセチレン、焼成、熱分解、CVD等によって得られる各種炭素系材料、 MnO_2 、 CoO_2 、 V_2O_5 、 V_2O_6 、 TiO_2 、 WO_2 、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 CuO 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 、 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{PB}_2\text{O}_5$ 、 Mo_8O_2 、 LiCoO_2 等の金属酸化物、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_2 、 CuCo_2S_4 、 VSe_2 、 $\text{NbSe}_2\text{CrS}_2$ 、 NbSe_3 等のカルコゲン化物、 Ag_2CrO_4 、 Ag_2MoO_4 、 AgIO_3 、 $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等の酸素酸銀、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフエン、ポリ-p-フェニレン等の π -共役系高分子等を例示することができる。

【0161】

用いる電解質塩は、高分子電解質塩に用いられる電解質塩と同様のものを例示ことができ、特に、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiPF_4 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiBr 、 LiSCN 、 LiI 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KPF_6 、 KSCN 等の各種ハロゲン化アルカリや、有機酸陰イオンを持つアルカリ金属塩を好ましく例示ことができ、中でも、リチウム塩をさらに好ましく例示することができる。

【0162】

用いる導電材としては、特に限定されないが、具体的には、ケッチェンブラック、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、コークス粉末末、黒鉛等を例示することができる。中でも、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等を好ましく例示することができる。

【0163】

電極に含まれる共重合体等のポリマーと電解質塩の量は、特に制限されるわけではない

が、電極組成物全体（支持体を除く）の 0.5～15 重量%の範囲が好ましい。0.5 重量未満では、電解質との接触抵抗が大きく、15 重量%以上では、導電性が低下する。

【0164】

電極の製造方法は、特に制限されないが、例えば、支持体上に作成された電極活物質を含む層上に、ポリマーと電解質塩を含む溶液をキャスト又は塗布する方法、電極活物質、ポリマー、及び電解質塩を含む溶液を支持体上にキャスト又は塗布する方法等を例示することができる。

【0165】

用いるポリマーは、電解質塩と複合して導電性を示すポリマーが好ましく、さらに、電解質として用いられるポリマーであるのが好ましい。電解質として用いられるポリマーと、電極として用いられるポリマーは、同一素子内において、同一でも相異なっているもよいが、同一であるのが好ましい。

【0166】

用いる電解質塩は、電解質として用いられる塩であるのが好ましく、電解質として用いられる塩と、電極に用いられる塩は、同一素子内において、同一でも相異なっているもよいが、同一であるのが好ましい。具体的には、先に述べた電解質塩と同様のものを例示することができる。

【0167】

ポリマーと電解質塩を含む溶液の固形分濃度は、特に限定されないが、具体的には、0.5～10 重量%の範囲を好ましく例示することができる。

【0168】

電極活物質を含む層は、電極活物質以外に、バインダー及び電解質に用いるポリマーから選ばれる少なくとも 1 種を含有するのが好ましい。バインダーとしては、電極活物質を支持体上に固定し、導電性に影響を及ぼさない化合物であれば特に制限されないが、具体的には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム等のゴム類等を例示することができ、中でも、フッ素樹脂（特に PVDF）を特に好ましく例示することができる。

【0169】

電解質として用いるポリマーは、電解質塩と複合して導電性を示すポリマーであれば特に制限されず、電池の電解質として用いられるポリマーと、電極として用いられるポリマーは、同一素子内において、同一でも相異なっているもよいが、同一であるのが好ましい。

【0170】

電極活物質を含む層は、例えば、支持体上に、電極活物質、並びにバインダー及び電解質用いられるポリマーから選ばれる少なくとも 1 種を含む溶液を塗布し、乾燥させて製造することができる。塗布する方法は特に制限されず、ロールコーター法、カーテンコーター法、スピンコート法、ディップ法、キャスト法等の方法を用いることができる。

【0171】

キャスト、又は塗布する回数は、用いる溶液の固形分濃度にも関係するが、複数回行うのが好ましい。塗布する方法は特に制限されないが、ポリマーと電解質塩が電極活物質を含む層に浸透するように、塗布後溶媒が残存する方法が好ましい。溶液をキャスト又は塗布後、常圧、又は減圧下に徐々に溶媒を留去するのが好ましい。

【0172】

以下、本発明を実施例を用いて、詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

【0173】

(1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 78 g に、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム 0.1 ミリモル、メトキシポリエチレン

グリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPME-1000、式（XI）において、 $R_1=R_2=R_4$ =水素原子、 $R_3=R_5$ =メチル基、 $m=23$ 、以下PME-1000と略す）30ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモル、2,2-ジクロロアセトフェノン0.2ミリモルを加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して22時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。反応液のGPC分析の結果、PME-1000の重合転化率は50%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した。ついで、減圧下に揮発分を除去してポリPME-1000（以下、p-PME-1と略す）を得た。得られたp-PME-1のGPC分析を行った所、 $M_n=83,000$ の単分散ポリマーであった。

【0174】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン43gに、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（以下、CPSと略す）0.04ミリモル、p-PME-1 0.2ミリモル、スチレン（以下、Stと略す）17ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモルを加え、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから45時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、Stの重合転化率は60%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ（St-b-PME-1000-b-St）（以下、p-SbP-1と略す）についてGPC分析を行った所、 $M_n=88,000$ の単分散ポリマーであった。

【0175】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン45gに、CPS 0.04ミリモル、p-SbP-1 0.2ミリモル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下、HEAと略す）9ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.4ミリモルを加え、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから22時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は40%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られた共重合体についてGPC分析を行った所、 $M_n=91,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が50%、St繰り返し単位モル数の比率が33%、HEA繰り返し単位モル数の比率が17%であるポリ（HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA）の構造を有するブロック・グラフト共重合体（以下、BL-1と略す）であった。

【0176】

得られたBL-1をTHFに溶解し、テフロン（登録商標）板上に流延し、室温で24時間放置後、60℃で5時間、更に100℃で10時間減圧乾燥して薄膜を得た（膜厚100 μm ）。得られた薄膜の内部構造を透過型電子顕微鏡で観察を行った結果、内部構造はネットワーク構造であることがわかった。（図1を参照）

【0177】

（2）高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-1 2gと、架橋剤としてトリレン-2,4-ジイソシアネート（以下、TDIと略す）0.04gとをTHF20gに溶解させ、さらにLiClO₄（以下、LiPCと略す）0.21gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0178】

（3）固体電解質膜作製、及び特性評価

アルゴン雰囲気下において、上記組成物をテフロン（登録商標）板上に流延し、室温で24時間放置後、60℃で5時間、更に100℃で10時間減圧乾燥して均一な固体電解質膜を得た（膜厚100 μm ）。アルゴン雰囲気下、この固体電解質膜を白金板にはさみ

、周波数5～10MHzのインピーダンスアナライザー（Solartron-1260型）を用いて複素インピーダンス解析によりイオン伝導度を測定した。その結果、イオン伝導度は、23℃で $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0179】

また、高分子固体電解質用樹脂組成物の調製において、LiPCを未配合とする他は同様の操作で組成物を調製し、得られた組成物を前記固体電解質膜の作製と同様の操作で成膜し、得られた架橋フィルムについて動的粘弾性を測定、又、その内部構造を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察を行った。その結果、弾性率は23℃で8MPaであり、又、内部構造はネットワーク型マイクロ相分離構造であることがわかった。（図2を参照）。

【実施例2】

【0180】

実施例1で得られたブロック・グラフト共重合体BL-1について、架橋剤を配合せずに実施例1と同様にして高分子固体電解質用樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の操作で固体電解質膜を作製し、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEMによる内部構造の観察を行った。その結果、イオン伝導度は、23℃で $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、内部構造は、ネットワーク型のマイクロ相分離構造を有していた。

【実施例3】

【0181】

（1）C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン54gにジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム0.05ミリモル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーPME-400、式（XI）において、 $R_1=R_2=R_4$ =水素原子、 $R_3=R_5$ =メチル基、 $m=9$ 、以下PME-400と略す）50ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.2ミリモル、2,2-ジクロロアセトフェノン0.1ミリモルを加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合反応を開始して30時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。反応液のGPC分析の結果、PME-400の重合転化率は60%であった。次いで、重合液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、トルエンを減圧下に除去してポリPME-400（以下、p-PME-2と略す）を得た。得られたp-PME-2のGPC分析を行った所、 $M_n=140,000$ の単分散ポリマーであった。

【0182】

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン40gにCPS0.02ミリモル、p-PME-2:0.1ミリモル、St29ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.2ミリモルを加え、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。重合反応を開始して30時間経過後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、Stの重合転化率は50%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ（St-b-PME-400-b-St）（以下、p-SbP-2と略す）についてGPC分析を行った所、 $M_n=155,000$ の単分散ポリマーであった。

【0183】

ついで、予め脱気処理を行ったトルエン40gにCPS0.02ミリモル、p-SbP-2:0.1ミリモル、HEA13ミリモル、n-オクタン5ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.2ミリモルを加え、攪拌下、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから20時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。反応液のGC分析の結果、HEAの重合転化率は33%であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=160,000$ であり、 ^{13}C NMRを測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-400繰り返し単位モル数の比率が60%、St繰り返し単位モル数の比率が32%、HEA繰り返し単位モル数の比率が8%で

あるポリ (HEA-b-St-b-PME-400-b-St-b-HEA) の構造を有するブロック・グラフト共重合体 (以下、BL-2 と略す) であった。

【0184】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-2: 2 g と、架橋剤として TDI 0.04 g とを THF 20 g 溶解させ、さらに LiPCO. 18 g を加えて均一溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0185】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

上記組成物を、実施例 1 と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚 100 μ m)、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEM による内部構造の観察を行った。

【0186】

その結果、イオン伝導度は 23℃ で 3.5×10^{-4} S/cm、弾性率は 10 MPa であり、又、内部構造は実施例 1 同様のミクロ相分離構造を有することがわかった。

【実施例 4】

【0187】

(1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 47 g に、CPSO. 04 ミリモル、実施例 1 で得られた p-SbP-1: 0.2 ミリモル、予めメタクリル酸 (以下、MA と略す) をトリメチルシリルクロライドによりシリル化して調製・精製されたトリメチルシリルメタクリレート (以下、MA-TMS と略す) 15 ミリモル、n-オクタン 5 ミリモルを加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.4 ミリモルを加え、攪拌下、80℃ に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 30 時間後に反応系の温度を 0℃ に冷却して共重合反応を停止させた。GC 分析の結果、MA-TMS の重合転化率は 45% であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ (MA-TMS-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MA-TMS) (以下、p-SbP-3 と略す) について GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 93,000$ の単分散ポリマーであった。この p-SbP-3 を THF に溶解して 10% 溶液とし、室温下、N/2 塩酸を加えて弱酸性下で MA-TMS 繰り返し単位の脱シリル化反応を行った。脱シリル化後の反応液に酢酸エチル及び水を加えて分液、更に水のみで下層 (水層) が中性となるまで分液精製を行い、終了後、上層 (有機層) から減圧下に揮発分を除去してポリマーを得た。このポリマーについて、GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 90,000$ の単分散ポリマーであり、また、 ^{13}C NMR を測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する PME-1000 繰り返し単位モル数の比率が 51%、St 繰り返し単位モル数の比率が 33%、MA 繰り返し単位モル数の比率が 16% であるポリ (MA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MA) の構造を有するブロック・グラフト共重合体 (以下、BL-3 と略す) であった。

【0188】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-3: 2 g と、架橋剤として分子無いに 3 個のエポキシ基を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂 (商品名エポトート YH-434、エポキシ当量 120、東都化成 (株) 製) 0.05 g とを THF 20 ml に溶解させ、さらに、LiPCO. 21 g を加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用樹脂組成物を調製した。

【0189】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

上記組成物を、成膜条件を、室温で 24 時間放置後、80℃ で 5 時間、更に 130℃ で 5 時間減圧乾燥する以外は実施例 1 と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚 100 μ m)、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEM による内部構造の観察を行った。

【0190】

その結果、イオン伝導度は 23°C で $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、弾性率は 5 MPa であり、また、内部構造は実施例 1 と同様のミクロ相分離構造を有することがわかった。

【実施例 5】

【0191】

(1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 70 g に、CPSO、 0.2 ミリモル、実施例 1 で得られた $p\text{-SbP-1}$: 0.1 ミリモル、 $m\text{-t}$ -ブトキシスチレン (以下、MTBST と略す) 13 ミリモル、 $z\text{-n}$ -ブチルアミンミリモル、 $n\text{-O}$ クタン 5 ミリモルを加えて均一に混合後、 $z\text{-n}$ -ブチルアミン 0.2 ミリモルを加えて、攪拌下、 100°C に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 30 時間後に反応系の温度を 0°C に冷却して共重合反応を停止させた。GC 分析の結果、MTBST の重合転化率は 50% であった。この反応液を前記同様カラム精製及び減圧精製を行い、得られたポリ (MTBST- b -St- b -PME- 1000 - b -St- b -MTBST) (以下、 $p\text{-SbP-4}$ と略す) について GPC 分析を行った所、 $M_n = 167,000$ の単分散ポリマーであった。この $p\text{-SbP-4}$ をトルエン・エタノール混合溶媒 (重量比 $1:1$) に溶解して 10% 溶液とし、濃硫酸 1.2 ミリモルを加え、 65°C で 3 時間、脱保護反応を行った。ついで、反応液の温度を室温として酸吸着剤 (昭和化学工業 (株) 製、カープレックス# 1120) 1 g を加えて 10 分間攪拌後、濾過、濾液から減圧精製により揮発分を除去して半固形状のポリマーを得た。このポリマーについて $^{13}\text{CNMR}$ を測定した所、 76 ppm 付近の $m\text{-t}$ -ブトキシ基の三級炭素由来のシグナルが消失している所から脱保護反応が完結して $m\text{-H}$ ドロキシスチレン (以下、MHS と略す) 骨格となった事が確認された。得られたポリマーの GPC 分析を行った所、 $M_n = 162,800$ の単分散ポリマーであり、また、 $^{13}\text{CNMR}$ を測定した所、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する PME- 1000 繰り返し単位モル数の比率が 58% 、St 繰り返し単位モル数の比率が 29% 、MHS 繰り返し単位モル数の比率が 13% であるポリ (MHS- b -St- b -PME- 1000 - b -St- b -MHS) の構造を有するブロック・グラフト共重合体 (以下、BL-4 と略す) であった。

【0192】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

アルゴン雰囲気下において、BL-4: 2 g と、架橋剤としてグリシジルアミン型エポキシ樹脂 YH434 (前記) 0.1 g とを THF 20 g に溶解させ、さらに、LiPCO 0.17 g を加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用樹脂組成物を調製した。

【0193】

(3) 固体電解質膜調製、及び特性評価

上記組成物を、実施例 3 と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚 $100 \mu\text{m}$)、イオン伝導度、弾性率を測定すると共に、TEM による内部構造の観察を行った。

【0194】

その結果、イオン伝導度は 23°C で $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、弾性率は 6 MPa であり、内部構造は実施例 1 と同様のミクロ相分離構造を有することがわかった。

【実施例 6】

【0195】

(1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 300 g に、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.48 g (0.5 mmol)、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、プレナー PME-550、式 (XI) において、 $R_1 = R_2 = R_4 = \text{水素原子}$ 、 $R_3 = R_5 = \text{メチル基}$ 、 $m = 13$ 、以下 PME-550 と略す) 125 g (186 mmol) を加えて均一に混合後、 $z\text{-n}$ -ブチルアミン 0.26 g (2 mmol)、 $2,2$ -ジクロロアセトフェノン 0.19 g (1 mmol) を加え、攪拌下、 80°C に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して 29 時間経過後、反応系の温度を 0°C に冷却して重合反応を停止させた。

PME-550の重合収率は73%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-550を得た。得られたポリPME-550のGPC分析を行ったところ、 $M_n=220,000$ の単分散ポリマーであった。

【0196】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン200gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.16g(0.2mmol)、ポリPME-550:40g(0.4mmol)、スチレン10g(96mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.1g(0.8mmol)を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから36時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は18%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ(S t-b-PME-550-b-S t)についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=230,000$ の単分散ポリマーであった。

【0197】

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン64gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.06g(0.07mmol)、ポリ(S t-b-PME-550-b-S t)14.5g(0.14mmol)、HEA1.5g(3.2mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.04g(0.3mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから50時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は42%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=240,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定したところ、共重合体中の繰返し単位総モル数に対するPME-550繰返し単位モル数の比率が92%、S t繰返し単位モル数の比率が4%、HEA繰返し単位モル数の比率が4%であるポリ(HEA-b-S t-b-PME-550-b-S t-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

【0198】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表1に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液に LiClO_4 を0.022g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0199】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例1と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚 $100\mu\text{m}$)し、30℃におけるイオン伝導度(S/cm)を測定した。また、イオン伝導度の温度特性を測定し、 $\log \sigma_d - 1/T$ プロットからアレニウス法により、式 $\sigma_d \propto e^{-\Delta E/kT}$ における活性化エネルギー ΔE ($\text{kJ}/\text{degree} \cdot \text{mol}$)を算出した。膜特性の結果と併せて表1にまとめて示した。

【0200】

また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、23℃で動的粘弾性率(MPa)を測定した。その結果をまとめて表1に示す。また、この架橋フィルムについて、TEMで内部構造を観察したところ、ネットワーク型のマイクロ相分離構造を有していた。

【実施例7】

【0201】

(1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン1400gに、ジ

クロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 2.87 g (3 mmol)、PME-1000:601 g (540 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 1.55 g (12 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.57 g (3 mmol) を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して41時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-1000の重合収率は52%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-1000を得た。得られたポリPME-1000のGPC分析を行ったところ、 $M_n=200,000$ の単分散ポリマーであった。

【0202】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン500 gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.37 g (0.47 mmol)、ポリPME-1000:150 g (1.9 mmol)、スチレン 16.7 g (160 mmol)、ジ-n-ブチルアミン 0.48 g (3.8 mmol) を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから112時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は52%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ (St-b-PME-1000-b-St) についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=210,000$ の単分散ポリマーであった。

【0203】

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン187 gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.21 g (0.27 mmol)、ポリ (St-b-PME-1000-b-St) 56 g (0.67 mmol)、HEA 6.2 g (53 mmol)、ジ-n-ブチルアミン 0.17 g (1.3 mmol) を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから23時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は55%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=220,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が89%、St繰り返し単位モル数の比率が5%、HEA繰り返し単位モル数の比率が6%であるポリ (HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA) の構造を有する共重合体であった。

【0204】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4 g、テトラヒドロフラン1.6 gの溶液と、表1に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2 gに溶解させ、得られた溶液に LiClO_4 を0.023 g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0205】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例1と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚100 μm) し、30℃におけるイオン伝導度 (S/cm) を測定した。また、実施例6と同様に活性化エネルギー ΔE を算出した。膜特性の結果と併せて表1にまとめて示した。

【0206】

また、電解質塩を含まない架橋フィルムを作製し、23℃における動的粘弾性率 (MPa) を測定した。その結果をまとめて表1に示す。また、この架橋フィルムについて、TEMで内部構造を観察したところ、ネットワーク型のミクロ相分離構造を有していた。

【0207】

【表1】

	架橋剤 (g) ^a	膜質 ^b	動的粘弾性率	イオン伝導度	ΔE
実施例 6-1	0.03 (25 %)	○	3	1.2×10^{-4}	52.4
実施例 6-2	0.06 (50 %)	○	5	2.0×10^{-4}	68.4
実施例 6-3	0.00 (0 %)	△	2	1.0×10^{-4}	56.4
実施例 7-1	0.045 (25 %)	○	5	1.5×10^{-4}	50.4
実施例 7-2	0.090 (50 %)	○	7	1.7×10^{-4}	54.1
実施例 7-3	0.00 (0 %)	△	3	1.3×10^{-4}	48.4

a : 括弧内の数値は、H E A 繰り返し単位モル数に対するモル比率を表す。

b : ○は硬い、△はやや柔らかい状態を示す。

【実施例 8】

【0208】

(1) 固体電解質電池の作成

LiCoO₂粉末 (日本化学工業製 セルシードC-10、粒径10~15 μm) 340 mg と ケッチェンブラック (KB: ケッチェンブラックインターナショナル製) 40 mg を秤取り乳鉢で良く混合した。これに12重量%のポリフッ化ビニリデン (PVdF: アルドリッチ製 分子量534, 000) N-メチルピロリドン (NMP) 溶液170 mg を加えスパチュラで良く混合し、80 mm × 200 mm × 50 μm 厚のアルミ箔集電体上に幅40 mm、間隙50 μm のドクターブレードで塗布し、100℃、24時間真空乾燥し、20 MPa / cm² でプレスして正極層を作成した。(正極厚み: 32 μm、含有量: LiCoO₂ 5 mg / cm²)

【0209】

次に、該正極に上記実施例 6-2 で調製した高分子固体電解質用組成物 1 ml をキャストして、窒素雰囲気下 80℃ で 2 時間、更に真空下 80℃ で 1 時間アニールしてマイクロ相分離構造を形成させた後、120℃ で 5 時間真空乾燥して 約 40 μm 厚の固体電解質膜を正極上に形成した。作成した固体電解質膜付き正極に Li 金属シート (フルウチ化学製、2000 μm 厚) を張付け、さらにその上に銅板を配置して 2016 型コインセルを組立した。

【0210】

(2) 充放電試験

2016 型コインセルを用いて、下記に示す条件で充放電試験を行ない、初期の放電容量、放電電圧、充放電効率、各サイクル後の放電容量、電圧効率を測定した。また、1、5、10、20 の各サイクルの充放電における放電容量と電圧の関係を図 3 に示す。

<充放電試験条件>

電圧範囲: 3.0 ~ 4.5 V、電流値: 0.1 C、室温、20 サイクル

【0211】

以上の充放電試験から、初期放電容量: 81 mAh / g、充電電圧 4.5 V、放電電圧 3.78 V、充放電効率: 90%、20 サイクル後の放電容量: 71 mAh / g、放電電圧: 3.70 V、充放電効率: 87% の固体電解質電池が得られることがわかった。

【実施例 9】

【0212】

(1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 300 g に、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.96 g (1 mmol)、PME-1000: 100 g (90 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.52 g (4 mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン 0.19 g (1 mmol) を

加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して64時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-1000の重合収率は66%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-1000を得た。得られたポリPME-1000のGPC分析を行ったところ、 $M_n=190,000$ の単分散ポリマーであった。

【0213】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン108gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.1g(0.12mmol)、ポリPME-1000:30g(0.16mmol)、スチレン16.2g(155mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.16g(1.2mmol)を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから45時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は35%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ(S t-b-PME-1000-b-S t)についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=230,000$ の単分散ポリマーであった。

【0214】

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン70gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.08g(0.1mmol)、ポリ(S t-b-PME-1000-b-S t)20g(0.1mmol)、HEA3.5g(30mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.1g(0.8mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから19時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は55%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=250,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が76%、S t繰り返し単位モル数の比率が15%、HEA繰り返し単位モル数の比率が9%であるポリ(HEA-b-S t-b-PME-1000-b-S t-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

【0215】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2, 4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表2に示す量のトリレン-2, 4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液に LiClO_4 を0.033g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0216】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例1と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100 μm)し、30℃におけるイオン伝導度(S/cm)を測定した。また、実施例6と同様に活性化エネルギー ΔE を算出した。膜特性の結果と併せて表2にまとめて示した。

【実施例10】

【0217】

(1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン300gに、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.96g(1mmol)、PME-1000:100g(90mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.52g(4mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.19g(1mmol)を

加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して64時間経過後、反応系の温度を0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-1000の重合収率は66%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-1000を得た。得られたポリPME-1000のGPC分析を行ったところ、 $M_n=190,000$ の単分散ポリマーであった。

【0218】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン89gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.1g(0.12mmol)、ポリPME-1000:30g(0.16mmol)、スチレン8.0g(77mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.15g(1.2mmol)を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから29時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は32%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ(S t-b-PME-1000-b-S t)についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=210,000$ の単分散ポリマーであった。

【0219】

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン82gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.08g(0.1mmol)、ポリ(S t-b-PME-1000-b-S t)20g(0.1mmol)、HEA7.4g(64mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.1g(0.8mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから19時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は42%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n=240,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-1000繰り返し単位モル数の比率が80%、S t繰り返し単位モル数の比率が7%、HEA繰り返し単位モル数の比率が13%であるポリ(HEA-b-S t-b-PME-1000-b-S t-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

【0220】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g、テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表2に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液にLiClO₄を0.035g加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0221】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例1と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100μm)し、30℃におけるイオン伝導度(S/cm)を測定した。また、実施例6と同様に活性化エネルギーΔEを算出した。膜特性の結果と併せて表2にまとめて示した。

【実施例11】

【0222】

(1) C-B-A-B-C型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン146gに、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.24g(0.25mmol)、PME-550:63g(93mmol)を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン0.13g(1mmol)、2,2-ジクロロアセトフェノン0.1g(0.5mmol)を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して28時

間経過後、反応系の温度を 0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-550 の重合収率は 72%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して 60℃で 5 時間減圧乾燥してポリ PME-550 を得た。得られたポリ PME-550 の GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 160,000$ の単分散ポリマーであった。

【0223】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン 58 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.04 g (0.05 mmol)、ポリ PME-550: 10 g (0.06 mmol)、スチレン 4.4 g (42 mmol)、ジ-n-ブチルアミン 0.03 g (0.2 mmol) を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 36 時間後に反応系の温度を 0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は 28%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で 5 時間減圧乾燥して得られたポリ (St-b-PME-550-b-St) について GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 180,000$ の単分散ポリマーであった。

【0224】

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 46 g に、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.035 g (0.04 mmol)、ポリ (St-b-PME-550-b-St) 9.8 g (0.054 mmol)、HEA 1.7 g (14.6 mmol)、ジ-n-ブチルアミン 0.02 g (0.17 mmol) を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから 18 時間後に反応系の温度を 0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC 分析の結果、HEA の重合転化率は 40%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で 5 時間減圧乾燥して得られた共重合体について GPC 分析を行ったところ、 $M_n = 190,000$ の単分散ポリマーであり、¹³C NMR を測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対する PME-550 繰り返し単位モル数の比率が 83%、St 繰り返し単位モル数の比率が 10%、HEA 繰り返し単位モル数の比率が 7%であるポリ (HEA-b-St-b-PME-550-b-St-b-HEA) の構造を有する共重合体であった。

【0225】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2, 4-ジイソシアネートの 10 重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体 0.4 g、テトラヒドロフラン 1.6 g の溶液と、表 2 に示す量のトリレン-2, 4-ジイソシアネート溶液をアセトン 2 g に溶解させ、得られた溶液に LiClO₄ 0.034 g を加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0226】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例 1 と同様にして固体電解質膜を作製 (膜厚 100 μm) し、30℃におけるイオン伝導度 (S/cm) を測定した。また、実施例 6 と同様に活性化エネルギー ΔE を算出した。膜特性の結果と併せて表 2 にまとめて示した。

【実施例 12】

【0227】

(1) C-B-A-B-C 型ブロック・グラフト共重合体の合成

アルゴン雰囲気下において、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン 130 g に、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.24 g (0.25 mmol)、PME-400: 55.1 g (111 mmol) を加えて均一に混合後、ジ-n-ブチルアミン 0.13 g (1 mmol)、2, 2-ジクロロアセトフェノン 0.1 g (0.5 mmol) を加え、攪拌下、80℃に加温して重合反応を開始させた。重合時間を開始して 28 時間経過後、反応系の温度を 0℃に冷却して重合反応を停止させた。PME-400

の重合収率は66%であった。ついで、反応液のカラム精製を行って金属錯体と未反応モノマーを除去した後、減圧下に揮発分を除去して60℃で5時間減圧乾燥してポリPME-400を得た。得られたポリPME-400のGPC分析を行ったところ、 $M_n = 180,000$ の単分散ポリマーであった。

【0228】

次いで、アルゴン雰囲気下において、予め脱気処理を行ったトルエン25.5gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.04g(0.05mmol)、ポリPME-400:10g(0.056mmol)、スチレン0.91g(8.7mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.026g(0.2mmol)を加えて均一に混合後、攪拌下、100℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから72時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。スチレンの重合収率は47%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られたポリ(S t-b-PME-400-b-S t)についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 190,000$ の単分散ポリマーであった。

【0229】

次に、アルゴン雰囲気下、予めアルゴン脱気処理を行ったトルエン44gに、クロロペンタメチルシクロペンタジェニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.04g(0.05mmol)、ポリ(S t-b-PME-400-b-S t)9.45g(0.05mmol)、HEA1.6g(14mmol)、ジ-n-ブチルアミン0.023g(0.18mmol)を加えて均一に混合後、80℃に加温して共重合反応を開始させた。共重合反応を開始してから15時間後に反応系の温度を0℃に冷却して共重合反応を停止させた。GC分析の結果、HEAの重合転化率は44%であった。この反応液を前記同様カラム精製、及び減圧精製を行い、60℃で5時間減圧乾燥して得られた共重合体についてGPC分析を行ったところ、 $M_n = 200,000$ の単分散ポリマーであり、 ^{13}C NMRを測定したところ、共重合体中の繰り返し単位総モル数に対するPME-400繰り返し単位モル数の比率が89%、S t繰り返し単位モル数の比率が4%、HEA繰り返し単位モル数の比率が7%であるポリ(HEA-b-S t-b-PME-400-b-S t-b-HEA)の構造を有する共重合体であった。

【0230】

(2) 高分子固体電解質用組成物の調製

架橋剤としては、トリレン-2,4-ジイソシアネートの10重量%テトラヒドロフラン溶液を用いた。アルゴン雰囲気下において、上記操作で得られた共重合体0.4g。テトラヒドロフラン1.6gの溶液と、表2に示す量のトリレン-2,4-ジイソシアネート溶液をアセトン2gに溶解させ、得られた溶液に LiClO_4 を0.034gを加えて均一に溶解させて高分子固体電解質用組成物を調製した。

【0231】

(3) 固体電解質膜作製、及び特性評価

実施例1と同様にして固体電解質膜を作製(膜厚100 μm)し、30℃におけるイオン伝導度(S/cm)を測定した。また、実施例6と同様に活性化エネルギー ΔE を算出した。膜特性の結果と併せて表2にまとめて示した。

【0232】

【表 2】

	架橋剤 (g) ^a	膜質 ^b	イオン伝導度	ΔE
実施例 9-1	0.0135 (50%)	○	1.2×10^{-4}	58.6
実施例 9-2	0.00 (0%)	△	1.2×10^{-4}	59.7
実施例 10-1	0.0098 (25%)	○	1.4×10^{-4}	53.8
実施例 10-2	0.00 (0%)	△	1.0×10^{-4}	54.9
実施例 11-1	0.005 (25%)	△	1.1×10^{-4}	54.8
実施例 11-2	0.00 (0%)	△	1.3×10^{-4}	51.3
実施例 12-1	0.0105 (50%)	△	1.1×10^{-4}	55.3
実施例 12-2	0.00 (0%)	△	1.6×10^{-4}	53.8

a : 括弧内の数値は、H E A 繰り返し単位モル数に対するモル比率を表す。

b : ○は硬い、△はやや柔らかい状態を示す。

【図面の簡単な説明】

【0233】

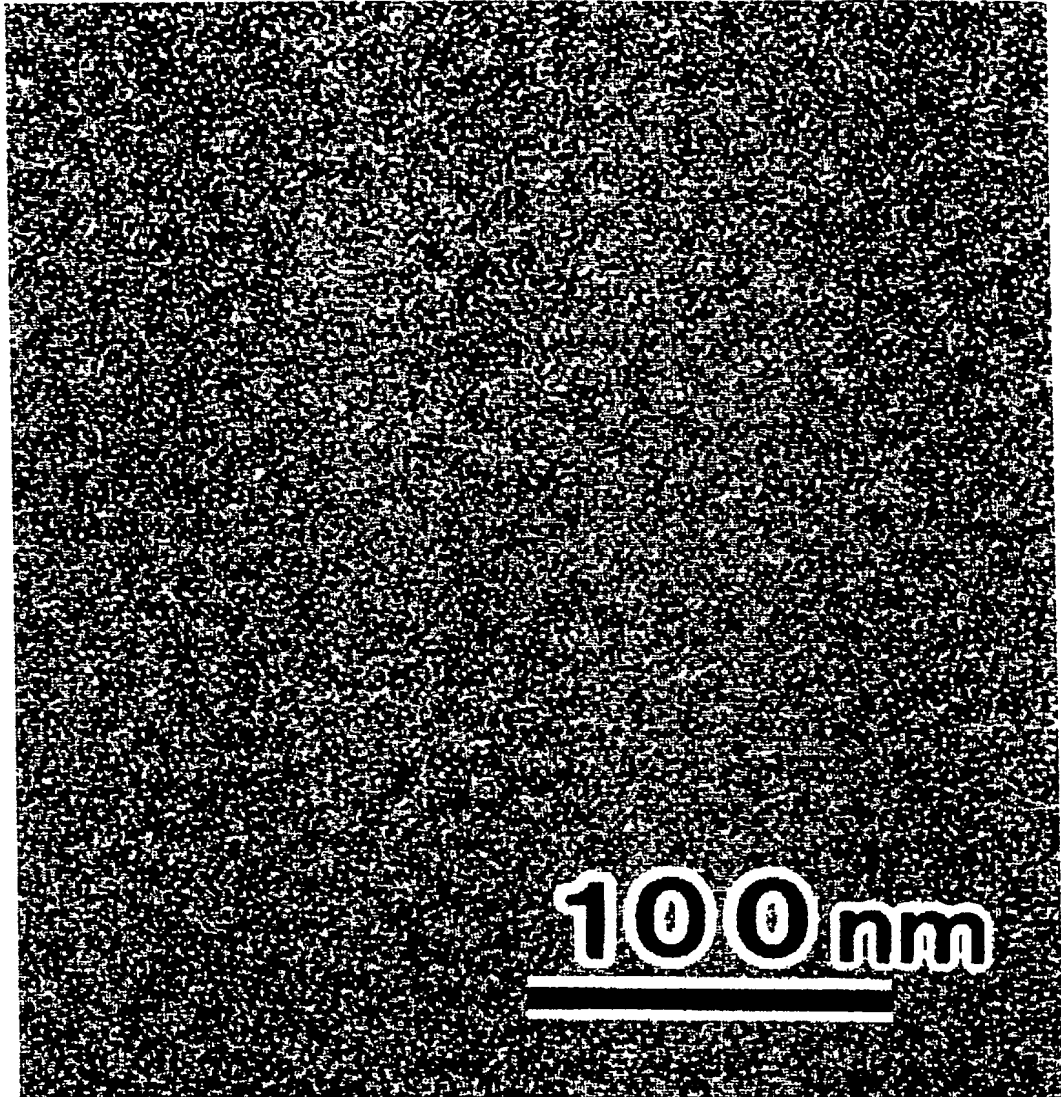
【図 1】 実施例 1 における共重合体の T E M による写真を示す。

【図 2】 実施例 1 における高分子固体電解質の T E M による写真を示す。

【図 3】 実施例 8 における 1、5、10、20 サイクルにおける放電容量と電圧の関係を示す図である。図 3 における 1 は、1 サイクル目、2 は、5 サイクル目、3 は、10 サイクル目、4 は、20 サイクル目を表す。

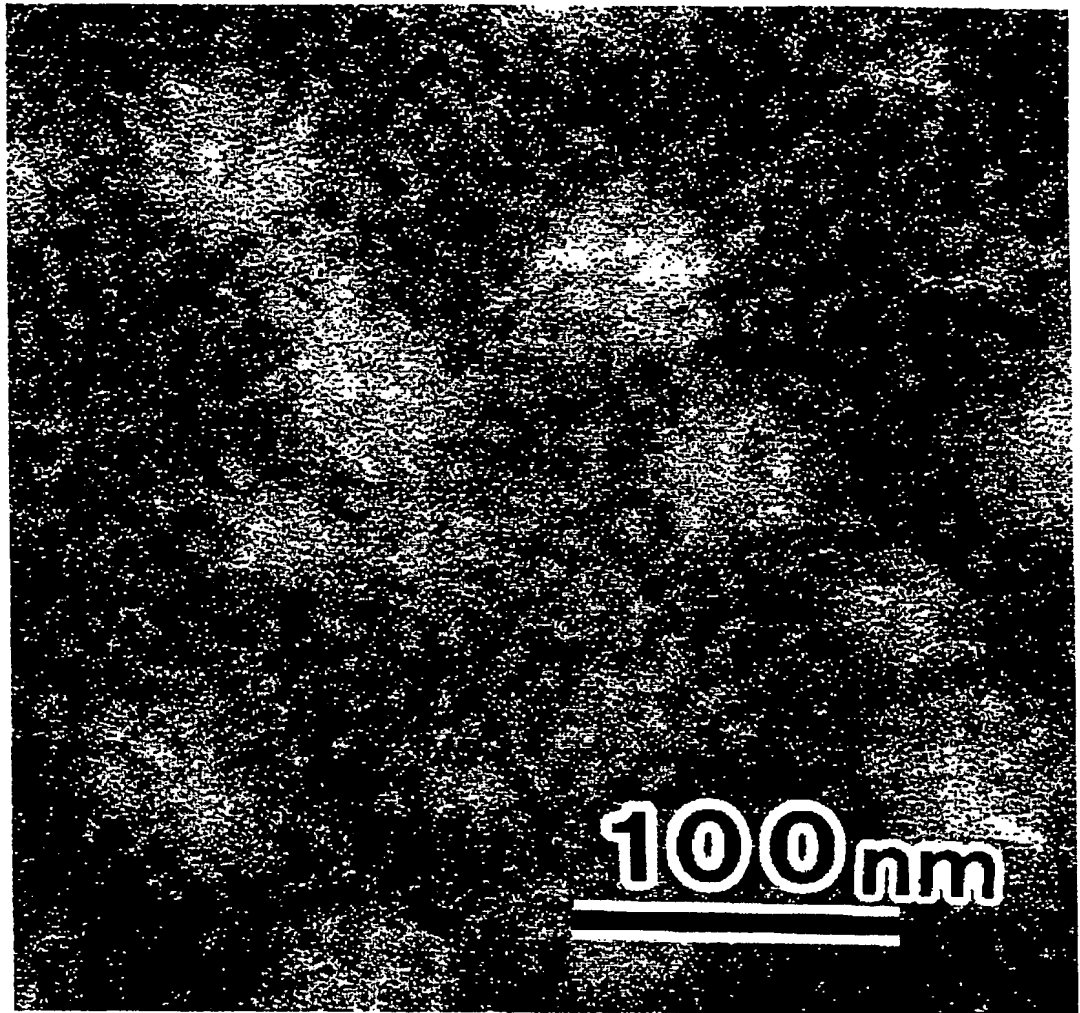


【書類名】図面
【図1】

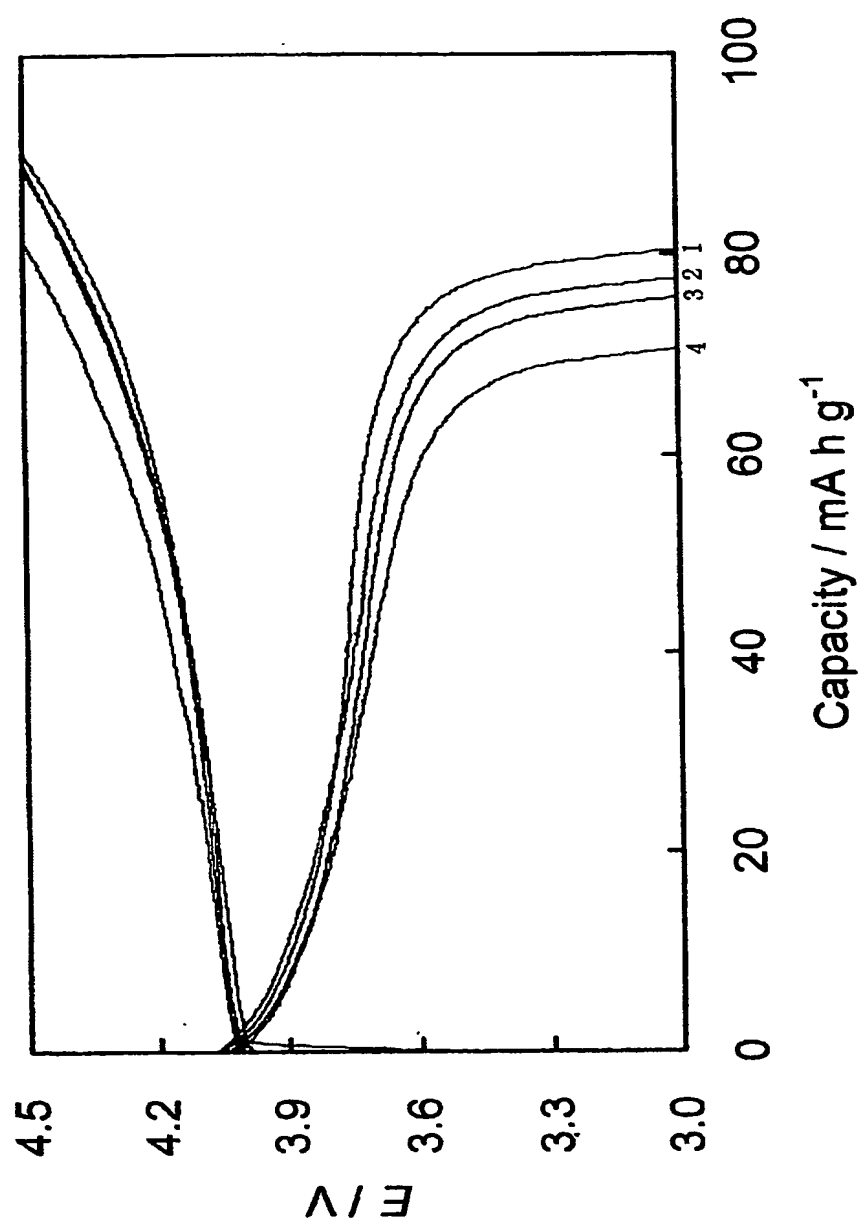




【図 2】



【図 3】



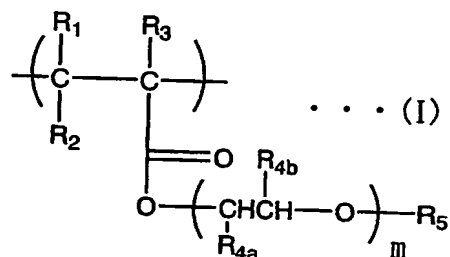
【書類名】要約書

【要約】

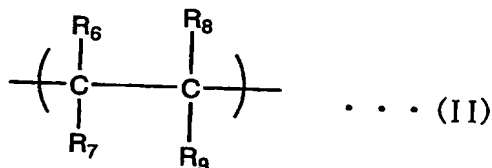
【課題】 熱的特性、物理的特性及びイオン伝導度が優れていて、実用レベルに近い高分子固体電解質、特に、全固体電解質、及びそれを製造するための組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 式 (I) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 A、式 (II) (式中、 R_9 は、水酸基、カルボキシ基、エポキシ基、酸無水物基、及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する有機基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 B 1 及び B 2、及び式 (III) (式中、 R_{13} は、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。) で表される繰り返し単位を有するブロック鎖 C 1 及び C 2 が、B 1、C 1、A、C 2、B 2 の順で配列し、B 1 及び B 2、又は C 1 及び C 2 は、同一でも相異なっているもよい共重合体と架橋剤、電解質塩を含む高分子固体電解質とする。

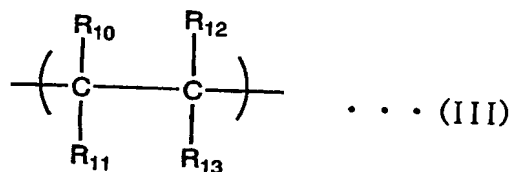
【化 1】



【化 2】



【化 3】





認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-321155
受付番号	50301517187
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 9月16日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004307
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】	日本曹達株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100107984
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	廣田 雅紀

【選任した代理人】

【識別番号】	100102255
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 誠次

【選任した代理人】

【識別番号】	100118957
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	岡 晴子

【選任した代理人】

【識別番号】	100123168
【住所又は居所】	東京都港区赤坂2丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	大▲高▼ とし子

【選任した代理人】

【識別番号】	100120086
【住所又は居所】	東京都港区赤坂2丁目8番5号 若林ビル3階 廣田特許事務所
【氏名又は名称】	▲高▼津 一也





特願 2003-321155

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏名

日本曹達株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.